

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FERRARA
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche, Naturali
Corso di laurea in Chimica

APPLICAZIONI DI UNA NUOVA
TEORIA PERTURBATIVA MULTIREFERENCE
ALLO STUDIO DELLO STATO FONDAMENTALE
E DEGLI STATI ECCITATI DI MOLECOLE
DI MEDIE DIMENSIONI

Relatore
Prof. Renzo Cimiraglia

Corelatore
Dott. Celestino Angeli

Laureando
Stefano Borini

ANNO ACCADEMICO 2001/2002

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Principio variazionale	1
1.2	Teoria della perturbazione	3
1.3	Requisito di antisimmetria	5
1.4	Approssimazione Hartree-Fock e metodo SCF	7
1.4.1	Teorema di Brillouin	8
1.5	Teoria MCSCF	9
1.5.1	Introduzione	9
1.5.2	Un caso semplice: l'idrogeno	10
1.5.3	Metodo MCSCF e seconda quantizzazione	12
1.5.4	Operatori in seconda quantizzazione	13
1.5.5	Trasformazione di base	14
1.5.6	Metodo risolutivo Newton-Raphson	15
1.5.7	Ottimizzazione dei parametri e degli orbitali	16
1.5.8	Metodo Super-CI	17
2	Teoria perturbativa NEV-PT	19
2.1	Introduzione	19
2.2	Teoria	21
2.2.1	Approccio partially contracted	22
2.2.2	Approccio strongly contracted	25
3	Programmi di calcolo	27
3.1	Descrizione dei programmi	27
3.1.1	dalton 1.2	27
3.1.2	gaussian 98	29
3.1.3	ijkldali	30
3.1.4	cipselx	30
3.1.5	cippiS2s	31
3.1.6	koopro4E	31
3.1.7	dypc2	31

4 Applicazioni	32
4.1 Sistemi carbonilici semplici	32
4.1.1 Formaldeide	32
4.1.2 Acetone	42
4.1.3 Acetaldeide	49
4.1.4 Acetaldeide - CAS 10 elettroni / 7 orbitali	56
4.2 Sistemi coniugati ciclici	59
4.2.1 Benzene	59
4.2.2 Naftalene	61
4.3 Sistemi coniugati lineari	63
4.3.1 Etilene	63
4.3.2 Esatriene	66
Conclusioni	82
Bibliografia	83

Ringraziamenti

Dopo una vita di impegno e di studio giungo, con questo lavoro di tesi, ad una conclusione certamente ambita da tempo, ragionata, all'inseguimento costante di quello che ho sempre desiderato ottenere prima di ogni cosa: la conoscenza.

Tuttavia, la conoscenza è ben lungi dall'essere istintiva. È fatta di buone basi, di sviluppi attenti e mirati, di interesse personale alimentato da chi mi circondava e mi circonda tuttora, fornendomi la possibilità di accedere e comprendere le tante sfaccettature del mondo scientifico.

Per questa ragione, devo il raggiungimento di questo traguardo a chi mi ha fornito gli strumenti e la cultura, ma soprattutto la fiducia.

Ringrazio quindi il Prof. Cimiraglia per aver tracciato un cammino di apprendimento sicuro e razionale verso una disciplina complessa ma affascinante, ricca di risvolti e collegamenti sempre più profondi man mano che nuove conoscenze si aggiungevano a quelle già acquisite.

Ringrazio il Dott. Angeli, per la guida attenta e puntuale sugli sviluppi di questo lavoro.

Ringrazio la Prof. Ruggiero, per avermi fornito gli strumenti adatti alla comprensione di questa disciplina.

Ringrazio tutti gli insegnanti del mio percorso didattico, che grazie alla loro passione e alle loro capacità, sono stati in grado di infondere in me sia le basi che il desiderio di apprendere e perfezionare sempre più le mie conoscenze.

Ringrazio infine i miei genitori, che come insegnanti e come educatori mi hanno fornito le capacità e la forza di tenere duro nonostante le difficoltà.

A tutti, grazie di cuore.

Capitolo 1

Introduzione

In questa prima parte verranno affrontate le teorie e le tecniche computazionali utilizzate nell'elaborazione di questo lavoro di tesi. Di centrale importanza sarà evidenziare le modalità di risoluzione per l'approccio di studio *ab initio* su sistemi di modeste dimensioni, nonché approfondire formalismi a livello teorico per poter meglio apprezzare le successive fasi teoriche e applicative.

In primis ci occuperemo dell'approccio variazionale e perturbativo per ottenere l'energia e la funzione d'onda adatta a descrivere uno stato elettronico. Questi concetti sono centrali sia dal punto di vista formale, permettendo un agevole metodo di analisi attraverso l'algebra lineare, sia dal punto di vista numerico e computazionale, perché consentono di ottenere valori numerici da confrontare con il dato sperimentale.

Successivamente, sarà presentata una concisa panoramica dei concetti base della chimica teorica, per poi considerare in maniera più dettagliata la teoria perturbativa NEV-PT, centrale nello sviluppo di questa tesi.

1.1 Principio variazionale

Sia $\tilde{\Psi}$ una funzione d'onda arbitraria e si definisca il rapporto

$$\epsilon = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (1.1.1)$$

Secondo il teorema variazionale, l'energia E_0 , autovalore dello stato fondamentale Ψ_0 sull'hamiltoniano, è un limite inferiore per ϵ . In altri termini vale

$$\epsilon \geq E_0 \quad \forall \tilde{\Psi} \quad , \quad \epsilon = E_0 \Leftrightarrow \tilde{\Psi} = \Psi_0 \quad (1.1.2)$$

Il teorema è facilmente dimostrabile, e per la dimostrazione rimandiamo ad un qualsiasi testo di chimica quantistica (ad esempio [1]), ed che, scelta

una generica funzione $\tilde{\Psi}$, l'energia calcolata da essa sarà maggiore (o eventualmente uguale, se la funzione $\tilde{\Psi}$ è la giusta funzione per lo stato considerato) dell'energia vera. Di conseguenza, una volta parametrizzata la funzione $\tilde{\Psi}$, è possibile ottimizzare tali parametri in modo da rendere minima la differenza tra il valore di energia ottenuto e il valore vero. Data una parametrizzazione sui coefficienti c_i su un set di funzioni base Φ_i , la funzione $\tilde{\Psi}$ sarà espressa come

$$\tilde{\Psi} = \sum_i c_i \Phi_i \quad (1.1.3)$$

e la condizione di minimizzazione tale da soddisfare il teorema variazionale sarà

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \forall i \quad (1.1.4)$$

quindi, supponendo c_i reali

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_j \rangle}{\sum_{i,j} c_i c_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

Differenziando ora rispetto ad un generico c_k si ha

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon}{\partial c_k} &= \frac{\sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} - \frac{\left(\sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik} \right) \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\left(\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij} \right)^2} \\ &= \frac{\sum_j c_j (H_{kj} - \epsilon S_{kj})}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} + \frac{\sum_i c_i (H_{ik} - \epsilon S_{ik})}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} = 0 \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

Questa relazione è soddisfatta se i numeratori sono nulli, ovvero quando

$$\sum_i c_i (H_{ki} - \epsilon S_{ki}) = 0 \quad (1.1.7)$$

che in notazione matriciale diventa

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \epsilon \mathbf{S}\mathbf{c} \quad (1.1.8)$$

Il vettore colonna \mathbf{c} rappresenta una combinazione lineare della base iniziale (v. 1.1.3) che fornisce il valore minimo di energia, secondo il teorema variazionale. Un ulteriore teorema garantisce che ognuna delle soluzioni ϵ_i ottenute dalla risoluzione del sistema 1.1.8 è un limite superiore per lo stato E_i . Lo stato fondamentale è un caso particolare di tale teorema, in cui ϵ_0 è il limite superiore dell'energia vera dello stato fondamentale E_0 .

1.2 Teoria della perturbazione

Sia dato l'hamiltoniano vero $\hat{\mathcal{H}}$. È possibile esprimere tale hamiltoniano come una espansione di Taylor interrotta al primo termine

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (1.2.1)$$

dove $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ è un hamiltoniano modello, λ è un parametro numerico che esprime l'intensità dell'effetto perturbativo e \hat{V} è un operatore perturbativo.

Nell'ipotesi di conoscere tutti gli autovalori e autovettori dell'hamiltoniano modello $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, ovvero di conoscerne la sua decomposizione spettrale, si avrà

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.2.2)$$

dove le $\Psi_n^{(0)}$ (abbreviate in $|n\rangle$) costituiscono una base completa di funzioni d'onda.

Ovviamente, in assenza di azione perturbativa la funzione descrittiva per lo stato n sarà $\Psi_n^{(0)}$ e la sua energia $E_n^{(0)}$, come indicato dall'equazione 1.2.2. In seguito alla perturbazione, la descrizione dello stato e dell'energia cambieranno, e saranno funzioni del parametro perturbativo λ : per la funzione d'onda sarà

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (1.2.3)$$

e per l'energia

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.2.4)$$

ovvero espansioni di Taylor sul parametro λ .

Dal momento che l'equazione di cui si ricerca soluzione è

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1.2.5)$$

attraverso opportuna sostituzione, utilizzando le relazioni 1.2.3 e 1.2.4 e successivamente raccogliendo le potenze di λ^n si ottiene

$$\begin{aligned} & \lambda^0 \left(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \right) \\ & + \lambda^1 \left(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \Psi_n^{(1)} + \hat{V} \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} \right) \\ & + \lambda^2 \left(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \Psi_n^{(2)} + \hat{V} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} \right) \\ & + \dots = 0 \end{aligned} \quad (1.2.6)$$

Affinché tale uguaglianza sia soddisfatta, è necessario che ogni coefficiente di λ sia nullo. Ne risultano quindi le seguenti equazioni

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (1.2.7)$$

$$\left(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \Psi_n^{(1)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{V} \right) \Psi_n^{(0)} \quad (1.2.8)$$

$$\left(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + \left(E_n^{(1)} - \hat{V} \right) \Psi_n^{(1)} \quad (1.2.9)$$

\vdots

La soluzione dell'equazione 1.2.7 è conosciuta e fornisce l'ordine zero della perturbazione. L'equazione 1.2.8 rende invece conto della correzione perturbativa al prim'ordine della funzione. È possibile esprimere la correzione al primo ordine $\Psi_n^{(1)}$ come combinazione lineare di funzioni all'ordine zero, in quanto tale set è una base per lo spazio funzionale trattato. Di conseguenza

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k c_k \Psi_k^{(0)} \quad (1.2.10)$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione 1.2.8 si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_k c_k \left(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |k\rangle &= \left(E_n^{(1)} - \hat{V} \right) |n\rangle \\ \sum_k c_k \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |k\rangle &= \left(E_n^{(1)} - \hat{V} \right) |n\rangle \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

ed applicando ora il bra $\langle n|$

$$\begin{aligned} \sum_k c_k \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \delta_{nk} &= E_n^{(1)} - \langle n | \hat{V} | n \rangle \\ 0 &= E_n^{(1)} - \langle n | \hat{V} | n \rangle \\ E_n^{(1)} &= \langle n | \hat{V} | n \rangle \end{aligned} \quad (1.2.12)$$

si ottiene la correzione dell'energia al primo ordine.

Per ottenere la correzione della funzione d'onda al primo ordine, è sufficiente applicare il bra $\langle l|$, con l generico diverso da $\langle n|$, all'equazione 1.2.11

$$\begin{aligned} \sum_k c_k \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \delta_{kl} &= E_n^{(1)} \langle l | n \rangle - \langle l | \hat{V} | n \rangle \\ c_l \left(E_l^{(0)} - E_n^{(0)} \right) &= - \langle l | \hat{V} | n \rangle \\ c_l &= \frac{\langle l | \hat{V} | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \end{aligned} \quad (1.2.13)$$

L'espressione 1.2.13 è limitata a casi non degeneri (nel qual caso $E_n^{(0)} - E_l^{(0)}$ potrebbe essere 0 per $l \neq n$).

Si otterrà una migliore rappresentazione della funzione Ψ_n

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \left(\frac{\langle k | \hat{V} | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right) \Psi_k^{(0)} \quad (1.2.14)$$

L'effetto perturbativo di conseguenza introduce, per meglio descrivere la funzione d'onda, dei livelli eccitati appartenenti all'ordine zero secondo degli opportuni coefficienti.

1.3 Requisito di antisimmetria

Una legge naturale generale indica che, per particelle fermioniche quali gli elettroni, la funzione d'onda descrittiva di uno stato deve necessariamente essere antisimmetrica in seguito allo scambio di due particelle. Più in dettaglio, nel caso della semplice funzione bieletronica $\Psi(1, 2)$, deve valere

$$\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2) \quad (1.3.1)$$

ovvero lo scambio di due particelle si traduce in una variazione del segno della funzione descrittiva dello stato.

Data una funzione polieletronica, è sempre possibile esprimere tale funzione come opportuna combinazione di prodotti di funzioni monoparticella. Questa possibilità deve tuttavia soddisfare il vincolo naturale di antisimmetria. Al fine di garantire ciò, sia $\Psi(1, 2, \dots, n)$ una funzione a n particelle. Parametrizzando la posizione delle particelle $(2, \dots, n)$, la funzione ottenuta, presentando una sola variabile dinamica, può essere espansa su una base spinorbitale monoparticella $\{\psi_i\}$ ortonormale

$$\Psi(1, \underbrace{2, \dots, n}_{\text{fissate}}) = \Psi(1) = \sum_i c_i(2, \dots, n) \psi_i(1) \quad (1.3.2)$$

Nei coefficienti c_i risiede la dipendenza dalle variabili fissate, e quindi tali coefficienti sono funzioni dei parametri. È possibile ripetere la procedura sulla funzione $c_i(2, \dots, n)$, parametrizzando le coordinate $(3, \dots, n)$ ed espandendola sulla medesima base spinorbitale

$$c_i(2, \underbrace{3, \dots, n}_{\text{fissate}}) = c_i(2) = \sum_j c'_{ij}(3, \dots, n) \psi_j(2) \quad (1.3.3)$$

Ripetendo la procedura per le n coordinate, si ottiene

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \sum_{i,j,k,\dots,l} c_{ijk\dots l} \psi_i(1) \psi_j(2) \psi_k(3) \dots \psi_l(n) \quad (1.3.4)$$

con $c_{ijk\dots}$ coefficiente puramente numerico. Applicando quanto detto ad un caso a due particelle si ha

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \sum_{i,j} c_{ij} \psi_i(1) \psi_j(2) \\ &= c_{11} \psi_1(1) \psi_1(2) + c_{12} \psi_1(1) \psi_2(2) + c_{21} \psi_2(1) \psi_1(2) \\ &\quad + c_{22} \psi_2(1) \psi_2(2) + \dots \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

La necessità di soddisfare l'equazione 1.3.1 impone di considerare anche

$$\begin{aligned} \Psi(2, 1) &= c_{11} \psi_1(2) \psi_1(1) + c_{12} \psi_1(2) \psi_2(1) + c_{21} \psi_2(2) \psi_1(1) \\ &\quad + c_{22} \psi_2(2) \psi_2(1) + \dots \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

e di conseguenza

$$\begin{aligned} c_{ii} &= -c_{ii} \rightarrow c_{ii} = 0 \\ c_{ij} &= -c_{ji} \end{aligned}$$

Quindi, la sommatoria si riduce a

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= c_{12} (\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)) \\ &\quad + c_{13} (\psi_1(1)\psi_3(2) - \psi_3(1)\psi_1(2)) + \dots \\ &= \sum_{i < j} c_{ij} (\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_j(1)\psi_i(2)) \\ &\rightarrow \sum_{i < j} c_{ij} \|\psi_i \psi_j\| \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

dove, con la scrittura

$$\|\psi_i \psi_j\| = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) \end{vmatrix} \quad (1.3.8)$$

intendiamo, previa normalizzazione, il **determinante di Slater** normalizzato per un sistema bieletronico. Generalizzando a n elettroni, si avrà

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_n} c_{i_1, i_2, \dots, i_n} \|\psi_{i_1} \psi_{i_2} \dots \psi_{i_n}\| \quad (1.3.9)$$

$$= \sum_I c_I \Phi_I \quad (1.3.10)$$

con

$$\|\psi_{i_1} \psi_{i_2} \dots \psi_{i_n}\| = (n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_{i_1}(1) & \psi_{i_2}(1) & \dots & \psi_{i_n}(1) \\ \psi_{i_1}(2) & \psi_{i_2}(2) & \dots & \psi_{i_n}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{i_1}(n) & \psi_{i_2}(n) & \dots & \psi_{i_n}(n) \end{vmatrix} \quad (1.3.11)$$

Concludendo, una funzione d'onda può essere espressa come una combinazione lineare di determinanti di Slater, ciascuno dei quali descrive una possibile scelta di n spinorbitali da occupare (configurazione elettronica). Il determinante di Slater soddisfa automaticamente il requisito di antisimmetria, dal momento che lo scambio di due particelle viene tradotto nello scambio di colonne della matrice di Slater, operazione che comporta un cambiamento di segno del determinante stesso.

Nel caso in cui due particelle (1 e 2) occupassero lo stesso spinorbitale ψ_{i_1} il determinante rappresentativo sarebbe

$$\|\psi_{i_1} \psi_{i_1} \dots \psi_{i_n}\| = (n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_{i_1}(1) & \psi_{i_1}(1) & \dots & \psi_{i_n}(1) \\ \psi_{i_1}(2) & \psi_{i_1}(2) & \dots & \psi_{i_n}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{i_1}(n) & \psi_{i_1}(n) & \dots & \psi_{i_n}(n) \end{vmatrix} \quad (1.3.12)$$

che è nullo dal momento che presenta due colonne uguali. Il principio di esclusione di Pauli è diretta conseguenza del principio di antisimmetria.

1.4 Approssimazione Hartree-Fock e metodo SCF

Nelle sezioni precedenti si è fatto riferimento alla possibilità di ottenere la migliore descrizione possibile per lo stato fondamentale di un sistema sfruttando il teorema variazionale. Questa possibilità passa attraverso l'ottimizzazione di certi parametri caratterizzanti la funzione d'onda stessa. L'approccio visto nella sezione 1.3 ha permesso inoltre di delineare una possibile ed efficiente rappresentazione di una funzione d'onda polielettronica come combinazione lineare di entità antisimmetrizzate, i determinanti di Slater, ciascuno dei quali rappresenta una particolare disposizione elettronica sugli spinorbitali monoelettronici deputati a base del nostro sistema.

Una prima e semplicistica approssimazione, che tuttavia fornisce buoni risultati per sistemi semplici ed in determinate condizioni, è considerare l'espansione

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_n} c_{i_1, i_2, \dots, i_n} \|\psi_{i_1} \psi_{i_2} \dots \psi_{i_n}\| \quad (1.4.1)$$

$$= \sum_I c_I \Phi_I \quad (1.4.2)$$

limitata ad un solo determinante, ovvero si ammette

$$\begin{aligned} c_I &= 0 & \forall I \neq 0 \\ c_0 &= 1 \end{aligned}$$

e di conseguenza

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Phi_0 \quad (1.4.3)$$

Questa drastica approssimazione funziona piuttosto bene in molecole nello stato di singoletto, in cui gli orbitali spaziali sono doppiamente occupati, ed in prossimità della geometria di equilibrio. Il processo che porta all'individuazione dei migliori orbitali molecolari va sotto il nome di *Self Consistent Field* od ottimizzazione SCF. La funzione d'onda polielettronica

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, n) &= \|\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n\| \\ &= (n!)^{-1/2} \det |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n| \end{aligned} \quad (1.4.4)$$

dovrà quindi essere ottimizzata sui singoli spinorbitali ψ_i .

È dimostrabile che i migliori spinorbitali per l'approssimazione monodeterminantale sono le autofunzioni di un operatore monoelettronico $\hat{\mathcal{F}}$ detto operatore di Fock. L'equazione

$$\hat{\mathcal{F}}\psi = \epsilon\psi \quad (1.4.5)$$

è detta *equazione di Hartree-Fock* e fornisce un set di spinorbitali monoelettronici che meglio descrivono la situazione elettronica rappresentata da un singolo determinante. Tali spinorbitali sono detti *canonici*.

L'autovalore corrispondente ϵ ha una diretta interpretazione fisica, in quanto rappresenta, cambiato di segno, un'approssimazione dell'energia necessaria a rimuovere l'elettrone presente nello spinorbitale ψ , detta energia di ionizzazione per l'estrazione dell'elettrone dall'orbitale ψ .

L'equazione 1.4.5 possiede, su uno spazio spinorbtalico infinito, infinite soluzioni. Di queste, solo un numero pari agli elettroni presenti, e precisamente quelle a più bassa energia orbitalica ϵ , sono occupate. Il restante spazio complementare è detto *spazio virtuale*, a cui appartengono spinorbitali vuoti. In un caso reale, il numero di orbitali è limitato dalla dimensionalità della base scelta. In generale, tale base deriva da un set di k orbitali spaziali $\{\phi_i\}$ che generano $2k$ spinorbitali $\{\phi_i\alpha, \phi_i\beta\}$. Per $k \rightarrow \infty$, l'algoritmo SCF possiede via via maggiori gradi di libertà su cui effettuare l'ottimizzazione HF, e di conseguenza l'energia attesa $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle$ tende a diminuire fino a raggiungere un limite denominato *limite di Hartree-Fock*. Come conseguenza, per qualsiasi k intero positivo ragionevole, l'energia sarà sempre maggiore del limite di Hartree-Fock.

1.4.1 Teorema di Brillouin

L'equazione Hartree-Fock fornisce un set di spinorbitali, di cui n sono utilizzati per costruire $|\Psi_0\rangle$. Questa funzione d'onda non è tuttavia l'unica disposizione elettronica attuabile con il set dato, come abbiamo visto nell'equazione 1.4.1. Ogni ulteriore disposizione elettronica attuabile può essere pensata come eccitazione di un dato numero di elettroni dagli orbitali occupati del determinante HF agli orbitali virtuali vuoti. Con tale premessa, l'espansione 1.4.1 può essere formulata come

$$\Psi = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r \Phi_a^r + \sum_{rsab} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \dots \quad (1.4.6)$$

dove gli indici r ed a intendono la promozione di un elettrone dallo spinorbitale ψ_a allo spinorbitale ψ_r . Volendo descrivere la funzione d'onda come combinazione di determinanti, nel tentativo di migliorarne la descrizione, si potrebbe troncare la somma 1.4.6 ai contributi singolarmente eccitati diagonalizzando l'hamiltoniano nello spazio del determinante di Fock e delle sue singole eccitazioni $\{\Phi_0, \{\Phi_a^r\}\}$:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_a^r \rangle \\ \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} \quad (1.4.7)$$

Il teorema di Brillouin (Cfr. [2] e [3]) assicura che, se gli orbitali soddisfano l'equazione di Hartree-Fock, tutte le interazioni $\langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_a^r \rangle$ sono nulle, e dunque l'energia non è migliorabile ulteriormente limitando l'espansione 1.4.6 alle sole singole eccitazioni.

1.5 Teoria MCSCF

1.5.1 Introduzione

Il successo della teoria HF è dovuto alla sua relativa efficienza applicato a sistemi closed shell. Grazie a tale teoria, è possibile ottenere un set spinorbitale (orbitali canonici) da utilizzare in successive trattazioni. Si può ricavare che, al fine di minimizzare l'energia di un monodeterminante $\Phi = \|\psi_1 \dots \psi_n\|$, deve essere, per il teorema di Brillouin

$$\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_i^a \rangle = 0 \quad (1.5.1)$$

ovvero non ci deve essere interazione tra lo stato Φ e una sua singola eccitazione. Questo conduce, grazie alle regole di Slater, alla relazione tra spinorbitali

$$\langle \psi_a | \hat{\mathcal{F}} | \psi_i \rangle = 0 \quad (1.5.2)$$

Di conseguenza, $\hat{\mathcal{F}}\psi_i$ è uno spinorbitale totalmente ortogonale allo spazio degli spinorbitali virtuali, e come tale appartiene allo spazio degli occupati. Da ciò si ottiene

$$\hat{\mathcal{F}}\psi_i = \sum_{j=1}^n \psi_j \epsilon_{ji} \quad (1.5.3)$$

Esisterà quindi un particolare set spinorbitale che, oltre a soddisfare il teorema di Brillouin (e quindi rendere minima l'energia HF), diagonalizza anche la matrice ϵ_{ji} , il set di orbitali canonici.

I valori diagonali di tale matrice prendono il nome di **energie orbitaliche**, e per il teorema di Koopmans (Cfr. [4])

$$E_+^i - E_0 = -\epsilon_i \quad (1.5.4)$$

rappresentano approssimativamente l'energia di ionizzazione in gioco durante la rimozione di un elettrone dall'orbitale i -esimo (Cfr. [5])

Tale trattazione è tuttavia insoddisfacente per molecole con una geometria non prossima a quella di equilibrio, durante l'analisi di legami in via di dissociazione o per lo studio di stati eccitati. La principale approssimazione deriva dal supporre che la configurazione della molecola in studio sia data esclusivamente dal monodeterminante di Slater considerato. Tale approssimazione si

ripercuote in una errata valutazione dell'energia. L'errore commesso va sotto il nome di **energia di correlazione**, e la sua stima è centrale in tutte le trattazioni post Hartree-Fock.

Per questa ragione, una prima via alla valutazione del contributo correlativo è descrivere la molecola come una sovrapposizione di più configurazioni elettroniche (approccio multiconfigurazionale). Durante la rottura di legami, ma anche in molti altri casi, specie quando stati quasi degeneri entrano in gioco, una descrizione monodeterminantale non è sufficiente a garantire che la descrizione HF sia una approssimazione sufficiente dello stato di interesse.

1.5.2 Un caso semplice: l'idrogeno

La molecola di idrogeno è il caso accademico più noto. Gli orbitali molecolari sono comunemente scritti come combinazione lineare di orbitali atomici (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) dei due atomi, per cui:

$$\varphi_1 = N_1 (1s_a + 1s_b) \quad (1.5.5)$$

Dal momento che tale orbitale spaziale è doppiamente occupato, il determinante di Slater sarà ovviamente

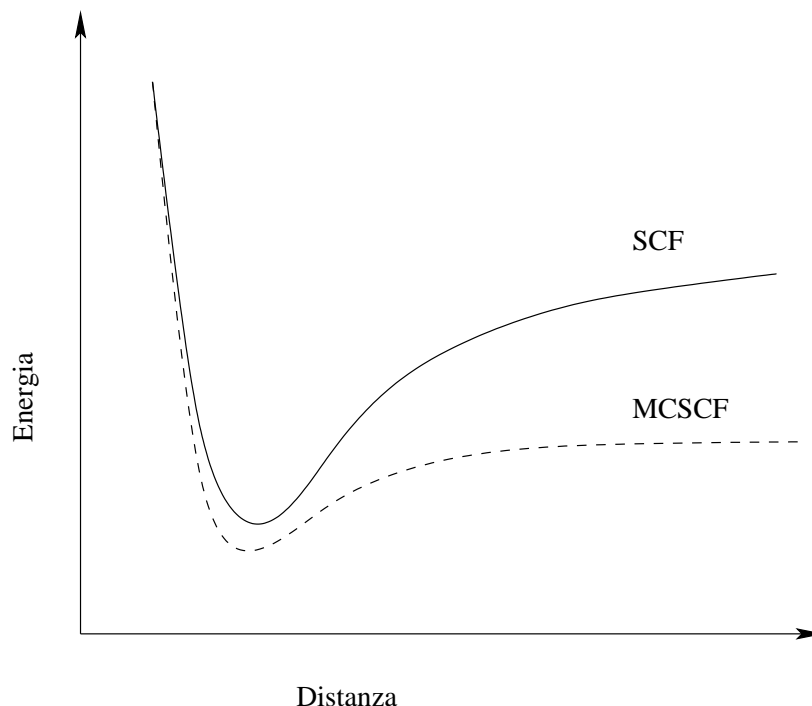
$$\Phi_1 = \varphi_1(1)\varphi_1(2) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad (1.5.6)$$

Utilizzando tale descrizione elettronica per la distanza di equilibrio, i risultati ottenuti sono in ragionevole accordo con il dato sperimentale.

Svolgendo il prodotto della funzione Φ_1

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= N_1^2 (1s_a(1) + 1s_b(1)) (1s_a(2) + 1s_b(2)) \mathcal{S}_0(s_1, s_2) \\ &= N_1^2 [(1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)) \\ &\quad + (1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2))] \mathcal{S}_0(s_1, s_2) \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

dove con $\mathcal{S}_0(s_1, s_2)$ si indica la funzione di spin $\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}$, è possibile riconoscere una componente ionica (che vede la coppia elettronica in possesso di un solo atomo) e una componente covalente (che vede gli elettroni equamente distribuiti su entrambi gli atomi). Tale trattazione assegna alle componenti lo stesso peso, a qualsiasi distanza interatomica. Come conseguenza, l'energia SCF ottenuta da tale trattazione è totalmente errata a grandi distanze internucleari, dove soltanto la componente covalente sopravvive.



Possiamo migliorare la trattazione ipotizzando che la funzione sia descritta da una combinazione lineare di stati, aggiungendo l'antilegame

$$\varphi_2 = N_2 (1s_a - 1s_b) \quad (1.5.8)$$

e scrivendo quindi la funzione d'onda MC

$$\Psi_{MC} = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 \quad (1.5.9)$$

dove

$$\Phi_2 = \varphi_2(1)\varphi_2(2) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad (1.5.10)$$

Questa funzione presenta una combinazione, variabile con la distanza, tra le componenti covalente e ionica, e mostra il corretto comportamento asintotico.

In questo semplice caso, due elettroni vengono distribuiti su 2 orbitali. Purtroppo anche in molecole semplici, come ossigeno e azoto, il numero di orbitali e di elettroni con cui trattare risulta abbastanza elevato. Questo si traduce in una eccessiva complessità computazionale, nel caso in cui lo scopo fosse una trattazione completa delle possibili distribuzioni elettroniche. Questa modalità di risoluzione, denominata Full-CI, prende in considerazione tutte le possibili distribuzioni degli elettroni negli orbitali, ed è la tecnica che fornisce il miglior risultato, per una data base spinorbitale. Sebbene ideale, questa strategia è raramente percorribile proprio a causa dell'eccessivo peso computazionale anche su molecole piccole.

Al fine di semplificare, e di aprire la possibilità di trattare molecole di maggiori dimensioni senza pregiudicare il risultato ottenuto, si è optato per includere all'interno della funzione d'onda solo quei determinanti che si ritengono necessari alla descrizione della molecola. Si parla in questo caso di funzioni di tipo Multi Reference. Lo schema di selezione dei determinanti da considerare delinea il metodo multireference scelto. Uno dei più noti metodi di selezione, il CAS (Complete Active Space) prevede la suddivisione dello spazio orbitalico in 3 insiemi:

- orbitali virtuali, sempre vuoti
- orbitali attivi, riempiti in tutti i modi possibili (0, 1, 2 elettroni)
- orbitali di core, completamente riempiti.

Il metodo si basa sulla semplificazione di considerare tutte le possibili disposizioni degli elettroni solo internamente allo spazio degli orbitali attivi. Questo riduce la complessità computazionale, e al tempo stesso tenta di introdurre i maggiori contributi correlativi rispetto alla semplice funzione HF.

1.5.3 Metodo MCSCF e seconda quantizzazione

Si abbia un set spinorbitale $\{\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n\}$. Usando tali spinorbitali, è possibile costruire un generico determinante di Slater per 3 elettroni

$$\Phi = \|\psi_1 \psi_2 \psi_3\| \quad (1.5.11)$$

Definiamo ora gli operatori di creazione e distruzione, la cui azione rispettivamente è l'aggiunta o la rimozione di uno spinorbitale ad un determinante, secondo le seguenti regole: per il distruttore, indicato con la simbologia a_i , se lo spinorbitale bersaglio i è presente

$$a_i \|\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{i-1}, \psi_i, \psi_{i+1}, \dots, \psi_{2n}\| = (-1)^{p_i} \|\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{i-1}, \psi_{i+1}, \dots, \psi_{2n}\|$$

dove p_i è il numero di trasposizioni necessarie a portare lo spinorbitale bersaglio i in prima posizione nel determinante. Nel caso lo spinorbitale sia assente, il risultato è zero.

Per l'operatore di creazione, indicato con la simbologia a_i^+ , se lo spinorbitale bersaglio i è assente

$$a_i^+ \|\psi_1 \psi_2 \dots\| = \|\psi_i \psi_1 \psi_2 \dots\|$$

in caso contrario (spinorbitale già presente), il risultato è zero.

È utile ricordare le regole di anticommutazione per gli operatori di creazione e distruzione

$$\begin{aligned} a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+ &= 0 \\ a_i a_j + a_j a_i &= 0 \\ a_i^+ a_j + a_j a_i^+ &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

come anche l'operatore di eccitazione/diseccitazione $a_i^+ a_j$ che sostituisce in un determinante lo spinorbitale ψ_j con ψ_i

$$a_i^+ a_j \|\psi_1 \psi_2 \dots \psi_j \dots \psi_n\| = \|\psi_1 \psi_2 \dots \psi_i \dots \psi_n\| \quad (1.5.12)$$

Possiamo anche definire un operatore spin traced

$$E_{ij} = \left(a_{i\alpha}^+ a_{j\alpha} + a_{i\beta}^+ a_{j\beta} \right) \quad (1.5.13)$$

che si riferisce agli orbitali molecolari spaziali, indipendentemente dal fattore di spin.

Valgono le proprietà

- $[E_{ij}, E_{kl}] = E_{il} \delta_{jk} - E_{kj} \delta_{il}$
- $E_{ij}^+ = E_{ji}$

1.5.4 Operatori in seconda quantizzazione

Mediante il formalismo della seconda quantizzazione, è possibile scrivere gli operatori quantistici secondo un differente approccio. Un generico operatore monoelettronico può essere espanso sulla base di operatori di creazione e distruzione

$$\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij} a_i^+ a_j$$

dove F_{ij} è l'elemento di matrice

$$F_{ij} = \int \psi_i^*(x) \hat{F}(x) \psi_j(x) dx$$

Utilizzando gli operatori E_{ij} si può ottenere

$$\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij} E_{ij}$$

dove gli indici i e j ora sono indici orbitalici puramente spaziali e l'integrale F_{ij} è ora definito su una base spaziale.

Analogamente possiamo definire un operatore bielettronico

$$\hat{G} = \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} a_i^+ a_j^+ a_l a_k$$

dove g_{ijkl} è l'integrale

$$g_{ijkl} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \hat{G}(x_1, x_2) \psi_k(x_1) \psi_l(x_2) dx_1 dx_2$$

Sommando sullo spin, dopo alcune manipolazioni, è possibile ottenere il risultato

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (E_{ik} E_{jl} - \delta_{jk} E_{il})$$

dove, al solito, gli indici corrono ora su orbitali puramente spaziali.

In conclusione, l'hamiltoniano in seconda quantizzazione è scrivibile come

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i,j} h_{ij} E_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (E_{ik} E_{jl} - \delta_{kj} E_{il})$$

1.5.5 Trasformazione di base

Al fine di rendere minima l'energia, occorre effettuare una trasformazione sia sui coefficienti della nostra funzione MC, sia sulla base spinorbitale su cui costruiamo i vari determinanti.

Le trasformazioni della base spinorbitale possono essere viste come rotazioni in uno spazio orbitalico, attuate da un operatore opportuno. Dal momento che la rotazione non cambia la dimensionalità della base, il risultato appartiene ancora allo spazio delle funzioni spinorbitaliche di partenza, e come tale è esprimibile come una opportuna combinazione lineare dei vettori della base iniziale

$$\varphi' = \varphi \mathbf{U}$$

dove φ è un vettore riga contenente gli spinorbitali di partenza, φ' è la base ottenuta dalla trasformazione e \mathbf{U} è una matrice unitaria che attua la trasformazione stessa.

Dal momento che viene attuata una trasformazione sulla base, anche gli operatori di creazione e distruzione andranno incontro ad una trasformazione. È possibile esprimere tale trasformazione attraverso la relazione

$$a_i^{+'} = e^{(-\hat{T})} a_i^+ e^{(\hat{T})} \quad (1.5.14)$$

e analogamente per il distruttore. L'operatore \hat{T} è antihermitiano, che può essere espanso, come operatore monoelettronico, nella forma

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} a_i^+ a_j \quad (1.5.15)$$

dove i coefficienti T_{ij} definiscono una matrice \mathbf{T} antihermitiana (ovvero $\mathbf{T}^+ = -\mathbf{T}$)

Si dimostra che è possibile trasformare un generico determinante di Slater applicando l'operatore $e^{-\hat{T}}$:

$$\begin{aligned} |m'\rangle = a_i'^+ a_j'^+ \dots |\text{vac}\rangle &= e^{(-\hat{T})} a_i^+ e^{(\hat{T})} e^{(-\hat{T})} a_j^+ e^{(\hat{T})} \dots |\text{vac}\rangle \\ &= e^{(-\hat{T})} a_i^+ a_j^+ \dots |\text{vac}\rangle \\ &= e^{(-\hat{T})} |m\rangle \end{aligned}$$

Dal momento che la trasformazione attuata sugli orbitali avviene esclusivamente sulla parte spaziale, la matrice di trasformazione \mathbf{T} è partizionata in 4 sottomatrici

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}_{\alpha\alpha} & \mathbf{T}_{\alpha\beta} \\ \mathbf{T}_{\beta\alpha} & \mathbf{T}_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (1.5.16)$$

Se, in seguito al cambiamento di base, non si effettua mescolamento tra orbitali con occupazione α e orbitali con occupazione β , i termini delle sottomatrici fuori diagonale $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$ e $\mathbf{T}_{\beta\alpha}$ sono nulli. Inoltre, dato che le trasformazioni sono le stesse per lo stesso set spaziale, $\mathbf{T}_{\alpha\alpha} = \mathbf{T}_{\beta\beta}$. Con queste relazioni, l'operatore \hat{T} risulta

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \sum_{i,j} \left(T_{ij}^{\alpha\alpha} a_{i\alpha}^+ a_{j\alpha} + T_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta} + T_{ij}^{\beta\alpha} a_{i\beta}^+ a_{j\alpha} + T_{ij}^{\beta\beta} a_{i\beta}^+ a_{j\beta} \right) \\ &= \sum_{i,j} T_{ij} \left(a_{i\alpha}^+ a_{j\alpha} + a_{i\beta}^+ a_{j\beta} \right) \\ &= \sum_{i,j} T_{ij} E_{ij} \end{aligned} \quad (1.5.17)$$

supponendo la matrice antihermitiana \mathbf{T} reale, si avrà $T_{ij} = -T_{ji}$ e quindi

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (E_{ij} - E_{ji}) = \sum_{i>j} T_{ij} E_{ij}^- \quad (1.5.18)$$

dove con l'ultimo termine si esprime una scrittura abbreviata.

1.5.6 Metodo risolutivo Newton-Raphson

L'ottimizzazione di una funzione d'onda multiconfigurazionale prevede di modificare sia gli orbitali base, sia i coefficienti della combinazione lineare di determinanti. Uno dei metodi di risoluzione è conosciuto come metodo Newton-Raphson, o metodo NR: l'assunto di partenza è considerare l'energia del sistema E come funzione di un vettore di parametri \mathbf{p} , e quindi espandere tale dipendenza in serie di Taylor attorno un punto \mathbf{p}_0 . Si avrà

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p}_0) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial p_i} \right)_{\mathbf{p}_0} p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \left(\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \right)_{\mathbf{p}_0} p_j + \dots \quad (1.5.19)$$

che in notazione matriciale diventa

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p}_0) + \mathbf{g}^+ \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbf{H} \mathbf{p} + \dots \quad (1.5.20)$$

dove \mathbf{g} è un vettore detto *gradiente energia* e \mathbf{H} è la *matrice Hessiana* dell'energia.

Affinchè si abbia un minimo, la derivata prima dell'energia rispetto a tutti i parametri deve essere zero, ovvero il vettore gradiente nullo. Per risolvere tale problema, si ricorre ad una procedura iterativa che prevede la risoluzione dell'equazione lineare

$$\mathbf{g} + \mathbf{H}\mathbf{p} = \mathbf{0} \quad (1.5.21)$$

1.5.7 Ottimizzazione dei parametri e degli orbitali

L'ottimizzazione dei parametri e degli orbitali passa attraverso l'uso di operatori unitari. È già stato presentato l'operatore \hat{T} , che attua una rotazione dello spazio orbitalico. Analogamente, è possibile definire un operatore unitario \hat{S} che attua una trasformazione sui coefficienti della combinazione lineare.

L'energia dello stato MC $|0\rangle$ sarà quindi definita

$$E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = \langle 0 | e^{(-\hat{S})} e^{(-\hat{T})} \hat{\mathcal{H}} e^{(\hat{T})} e^{(\hat{S})} | 0 \rangle \quad (1.5.22)$$

Espandendo con l'identità di Glauber¹ tale espressione, si ottiene

$$\begin{aligned} E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = & \left\langle 0 \left| \hat{\mathcal{H}} + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}] + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}] + \frac{1}{2} [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{T}] \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}], \hat{S}] + [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{S}] + \dots \right| 0 \right\rangle \end{aligned}$$

Il primo termine rende conto dell'energia di ordine zero $E(\mathbf{0}, \mathbf{0})$. Il successivo può essere sviluppato

$$\begin{aligned} \langle 0 | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}] | 0 \rangle &= \sum_{i,j} T_{ij} \langle 0 | [\hat{\mathcal{H}}, E_{ij}] | 0 \rangle \\ &= \sum_{i,j} T_{ij} g_{ij}^{(o)} \end{aligned}$$

dove abbiamo posto

$$g_{ij}^{(o)} = \langle 0 | [\hat{\mathcal{H}}, E_{ij}] | 0 \rangle \quad (1.5.23)$$

Il simbolo (o) indica che la trasformazione è a carico degli orbitali.

Ora è necessario ottenere l'operatore per la trasformazione a carico dei coefficienti. Sia innanzitutto definito l'operatore di rotazione sui coefficienti \hat{S} come

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|K\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle K|) \quad (1.5.24)$$

¹Ricordiamo l'identità di Glauber

$$e^{\hat{A}} \hat{B} e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{1}{3!} [\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \dots$$

dove $|K\rangle$ sono generici stati, espansi sulla medesima base spinorbitale, tali da essere ortogonali tra loro.

Svolgendo opportunamente il commutatore

$$\langle 0 | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}] | 0 \rangle = \sum_{K \neq 0} S_{K0} \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{H}} | K \rangle + \langle K | \hat{\mathcal{H}} | 0 \rangle \right) \quad (1.5.25)$$

che con autofunzioni reali, per hermitianità, conduce ad ottenere

$$g_K^{(c)} = 2 \langle 0 | \hat{\mathcal{H}} | K \rangle \quad (1.5.26)$$

vettore che esprime la derivata prima effettuata su una variazione dei coefficienti della funzione MC.

È possibile procedere in modo analogo ricavando la matrice *hessiana*, responsabile della trasformazione al secondo ordine. Si otterranno 3 contributi: un contributo (oo) di trasformazione sugli orbitali, un contributo (cc) di trasformazione sui coefficienti e un contributo (co) = (oc) di variazione accoppiata orbitali-coefficienti.

Ora, riprendendo e riadattando

$$\begin{aligned} \mathbf{g} + \mathbf{H}\mathbf{p} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{H}\mathbf{p} &= -\mathbf{g} \end{aligned}$$

si può scrivere, in definitiva

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}\mathbf{H}^{(cc)} & \frac{1}{2}\mathbf{H}^{(co)} \\ (\frac{1}{2}\mathbf{H}^{(co)})^+ & \frac{1}{2}\mathbf{H}^{(oo)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\mathbf{g}^c \\ \frac{1}{2}\mathbf{g}^o \end{pmatrix} \quad (1.5.27)$$

Il metodo Newton-Raphson prevede la risoluzione iterativa di questo sistema o analoghi (al fine di semplificare il metodo computazionale), tuttavia richiede che il vettore di guess per il processo iterativo sia sufficientemente vicino al minimo locale verso cui si vuole convergere. In caso contrario, il metodo può convergere molto lentamente o addirittura divergere. Sono quindi necessarie procedure per identificare una zona di minimo, in cui definire in modo approssimativo un vettore di guess.

1.5.8 Metodo Super-CI

Un metodo alternativo all'approccio Newton-Raphson è il cosiddetto metodo Super-CI. Tale metodo prevede di annullare l'interazione con gli stati monoecitati mediante una procedura iterativa. Per risolvere tale problema, si costruisce una funzione Super-CI come

$$|SCI\rangle = |0\rangle + \sum_{p>q} t_{pq} E_{pq}^- |0\rangle$$

dove $E_{pq}^- = E_{pq} - E_{qp}$. La funzione d'onda SCI è una combinazione di uno stato base MC e delle sue eccitazioni. Il metodo prevede di ottenere la convergenza quando $\langle 0 | \hat{\mathcal{H}} | E_{pq}^- 0 \rangle = 0$ come affermato dal teorema di Brillouin, esteso a casi multireference (Cfr. [6]).

Una particolarità del metodo risiede nella non ortogonalità delle singole eccitazioni

$$\begin{aligned} S_{pq,rs} &= \langle E_{pq}^- 0 | E_{rs}^- 0 \rangle \\ &= \langle 0 | E_{qp}^- E_{rs}^- | 0 \rangle \\ &\neq \delta_{pq,rs} \end{aligned}$$

le funzioni non sono nemmeno normalizzate ($S_{pq,pq} \neq 1$).

Gli elementi di matrice dell'hamiltoniano hanno la forma

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{\mathcal{H}} | pq \rangle &= \langle 0 | \hat{\mathcal{H}} E_{pq}^- | 0 \rangle = w_{pq} \\ \langle pq | \hat{\mathcal{H}} | rs \rangle &= \langle 0 | E_{qp}^- \hat{\mathcal{H}} E_{rs}^- | 0 \rangle = d_{pq,rs} \end{aligned}$$

L'equazione secolare da risolvere sarà quindi

$$\begin{pmatrix} E_{MC} & \mathbf{w}^+ \\ \mathbf{w} & \mathbf{d} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{t} \end{pmatrix} = E_{SCI} \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{t} \end{pmatrix}$$

che può anche essere riscritta come

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{w}^+ \\ \mathbf{w} & \mathbf{d} - E_{MC} \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{t} \end{pmatrix} = (E_{SCI} - E_{MC}) \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{t} \end{pmatrix}$$

Il metodo Super-CI converge sempre in un minimo locale, al contrario del metodo Newton-Raphson che può convergere anche in punti di sella.

Capitolo 2

Teoria perturbativa NEV-PT

2.1 Introduzione

È stato possibile vedere come la migliore accuratezza possibile per un dato sistema sia ottenibile, in linea di principio, con una espansione Full-CI su una base data. Questo approccio è percorribile con difficoltà a causa della complessità computazionale eccessiva. Per porre rimedio a tale limitazione, definire uno schema di selezione per gli orbitali può essere una buona approssimazione, se tale schema prende in considerazione gli orbitali maggiormente significativi. Questo approccio multireference può essere eventualmente migliorato applicando una correzione perturbativa alle funzioni d'onda e alle relative energie.

Le teorie perturbative multireference (MRPT) costituiscono uno strumento prezioso per il calcolo dell'energia di correlazione in molecole di piccole e medie dimensioni. Sebbene i primi tentativi di formulare teorie MRPT risalgano ad oltre trent'anni fa (Cfr. [7], [8]) è solamente nell'ultima decade che tali strumenti sono diventati di utilizzo comune. Lo scopo delle teorie perturbative multireference è di fornire uno strumento agile e preciso, che ricalchi il famoso approccio Møller-Plesset (Cfr. [9]) per il caso di una funzione d'onda monodeterminante. Come è noto, nel caso di una molecola che sia ben descritta da un singolo determinante di Slater (come la maggior parte delle molecole nello stato fondamentale ed alla geometria di equilibrio) l'applicazione della teoria perturbativa al secondo ordine nell'energia, nell'approccio Møller-Plesset (MP2) fornisce spesso oltre il 90 % dell'energia di correlazione. L'hamiltoniano di ordine zero della teoria MP è molto semplice, e consiste nell'operatore di Fock a n particelle

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{F}}(i) \quad (2.1.1)$$

Applicando quanto esposto nella sezione 1.2 si ottiene subito, al secondo ordine

$$E_0^{(2)} = - \sum_{i,j}^{\text{occ virt}} \sum_{r,s} \frac{|\langle rs || ij \rangle|^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.1.2)$$

Nel caso di una MRPT, la funzione d'onda di ordine zero è multireference, ossia una combinazione lineare di determinanti di Slater. Di conseguenza, non è ovvio come si possa arrivare ad una efficace definizione dell'hamiltoniano di ordine zero. I vari metodi MRPT rientrano in due distinte categorie: la prima viene indicata come *perturb then diagonalize* e si basa sulla possibilità di costruire un hamiltoniano efficace, definito perturbativamente, che sarà diagonalizzato (Cfr. [7] e [10])

La seconda categoria, nota invece come *diagonalize then perturb*, parte da una funzione d'onda variazionale ed applica a questa la teoria perturbativa. A questa categoria appartengono le tecniche CIPSI, iniziate a Parigi da Huron *et al.* (Cfr. [8]) e successivamente proseguite a Pisa (Cfr. [11]) e Ferrara (Cfr. [12], [13] e [14]), le quali si basano sull'uso dei semplici determinanti di Slater come funzioni perturbatrici, e la tecnica CASPT2 (Cfr. [15] e [16]) che utilizza invece funzioni contratte (particolari combinazioni di determinanti) nella teoria perturbativa.

Tra le proprietà più desiderabili di una teoria perturbativa multireference citiamo le seguenti:

- size consistence (o strict separability). Si vorrebbe che nel calcolo di un sistema consistente di due parti non interagenti (AB) l'energia risultasse uguale alla somma delle due parti ($E_{AB} = E_A + E_B$)
- assenza di intruder states. Le funzioni che correggono la funzione d'onda all'ordine zero dovrebbero avere energie ben distinte da quella della funzione d'ordine zero stessa, in maniera da evitare divergenza. La semplice formula di Møller-Plesset soddisfa questo requisito: le funzioni perturbatrici sono i semplici determinanti di doppia sostituzione Φ_{ij}^{rs} che, data la forma adottata per $\hat{\mathcal{H}}_0$ hanno come energia $E_0 + \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j$, ben distinta da E_0 .
- L'accuratezza nel calcolo degli stati elettronicamente eccitati dovrebbe essere comparabile con quella ottenuta per lo stato fondamentale.

Per svariati motivi, le teorie perturbative fin qui citate falliscono nell'esauire uno o più di questi requisiti. L'approccio perturbativo *n*-Electron Valence Perturbation Theory (NEV-PT) (Cfr. [17]), sviluppato in collaborazione tra il nostro gruppo di Ferrara e quello del Prof. Malrieu dell'università di Tolosa, risolve in modo formale sia le necessità di size-consistency, sia il problema di

stati intrusi, che sono le principali necessità di una teoria perturbativa, ed inoltre si comporta come un approccio Møller-Plesset se applicato ad una funzione single reference.

Nello sviluppo dell'approccio NEV-PT si è giocato su due variabili:

- il grado di contrazione dello spazio perturbatore
- la scelta dell'hamiltoniano

In alcuni casi, si è fatto uso dell'hamiltoniano proposto da Dyall (Cfr. [18]). Tale hamiltoniano risolve il problema formale che nasce nel momento in cui la funzione d'onda multireference all'ordine zero incorpora effetti di interazione bielettronica, mentre qualsiasi trattazione perturbativa che si rifaccia all'hamiltoniano Møller-Plesset fa uso di un hamiltoniano puramente monoelettronico. L'Hamiltoniano di Dyall è un hamiltoniano approssimato bielettronico, che quindi si presta meglio, dal punto di vista formale, alle trattazioni a seguire.

2.2 Teoria

La teoria perturbativa NEV-PT necessita di una funzione all'ordine zero definita su uno spazio CAS

$$\Psi_m^{(0)} = \sum_{I \in \text{CAS}} C_{I,m} |I\rangle \quad (2.2.1)$$

ottenuto diagonalizzando $\hat{\mathcal{H}}$ nello spazio CAS

$$\hat{\mathcal{P}}_{\text{CAS}} \hat{\mathcal{H}} \hat{\mathcal{P}}_{\text{CAS}} \left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle = E_m^{(0)} \left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle \quad (2.2.2)$$

dove $\hat{\mathcal{P}}_{\text{CAS}}$ è il proiettore all'interno dello spazio CAS

$$\hat{\mathcal{P}}_{\text{CAS}} = \sum_M^{\text{CAS}} |M\rangle \langle M| \quad (2.2.3)$$

Le funzioni perturbatrici sono esterne a tale spazio, e quelle di interesse per il metodo NEV-PT sono classificabili nel seguente schema: la funzione d'onda all'ordine zero è scrivibile come un prodotto antisimmetrizzato di una parte inattiva con n_c elettroni e di una funzione multireference di valenza con n_v elettroni

$$\left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle = |\Phi_c \Psi_m^v\rangle \quad (2.2.4)$$

e in modo analogo le funzioni perturbatrici avranno la forma

$$\left| \Phi_l^{-k} \Psi_\mu^{v+k} \right\rangle \quad (2.2.5)$$

dove k è il numero di elettroni rimossi dallo spazio inattivo e introdotti nello spazio attivo ed l denota gli orbitali inattivi (core + virtuale). Al secondo ordine di perturbazione k è compreso tra -2 e 2. Richiediamo inoltre che non esista interazione tra due funzioni perturbatrici appartenenti alla medesima classe, individuata dagli indici k e l . In altri termini, deve valere

$$\left\langle \Phi_l^{-k} \Psi_\mu^{v+k} \left| \hat{\mathcal{H}} \right| \Phi_l^{-k} \Psi_\nu^{v+k} \right\rangle = 0 \quad \text{per } \mu \neq \nu \quad (2.2.6)$$

Il modo migliore per definire tali funzioni perturbatrici è espanderle su una base di uno spazio S_l^k individuato dai determinanti con la medesima parte inattiva Φ_l^{-k} e tutte le possibili parti attive Φ_I^{+k} . In altri termini, tale spazio avrà come base il set di determinanti

$$\left\{ \Phi_l^{-k} \Phi_I^{+k} \right\} \quad (2.2.7)$$

e le funzioni perturbatrici saranno combinazioni lineari opportune all'interno di tale spazio. Questo tipo di approccio sfrutta l'intera dimensionalità offerta dallo spazio perturbatore S_l^k e viene denominato **totalmente non contratto**.

Per ottenere le funzioni perturbatrici sarà sufficiente diagonalizzare l'hamiltoniano all'interno di tale spazio

$$\hat{\mathcal{P}}_{S_l^k} \hat{\mathcal{H}} \hat{\mathcal{P}}_{S_l^k} \left| \Phi_l^{-k} \Psi_\mu^{v+k} \right\rangle = E_{l,\mu} \left| \Phi_l^{-k} \Psi_\mu^{v+k} \right\rangle \quad (2.2.8)$$

tuttavia tale procedura è computazionalmente pesante. Una possibile semplificazione si ottiene con l'utilizzo dell'hamiltoniano di Dyall, che è definito nel modo seguente

$$\hat{\mathcal{H}}^D = \hat{\mathcal{H}}_i^D + \hat{\mathcal{H}}_v^D \quad (2.2.9)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_i^D = \sum_i \epsilon_i a_i^+ a_i + \sum_r \epsilon_r a_r^+ a_r + C \quad (2.2.10)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_v^D = \sum_{ab} h_{ab}^{\text{eff}} a_a^+ a_b + \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab | cd \rangle a_a^+ a_b^+ a_d a_c \quad (2.2.11)$$

dove con indici $i, j, \dots, a, b, \dots, r, s, \dots$ si indicano rispettivamente orbitali di core, attivi e virtuali e definiamo $h_{ab}^{\text{eff}} = \langle a | h + \sum_i (J_i - K_i) | b \rangle$.

$\hat{\mathcal{H}}^D$ gode della proprietà di comportarsi esattamente come l'hamiltoniano vero all'interno dello spazio CAS, dopo un'appropriata scelta della costante C . Come conseguenza, tale hamiltoniano possiede gli stessi autovalori e gli stessi autovettori dell'hamiltoniano vero proiettato all'interno dello spazio CAS.

2.2.1 Approccio partially contracted

L'approccio sopra enunciato fa uso dell'intera dimensionalità degli spazi S_l^k . Una alternativa computazionalmente più semplice è l'utilizzo di un sottospazio

di S_l^k , definito dall'applicazione di un operatore di perturbazione $\hat{\mathcal{V}}$ alle funzioni d'onda CAS $\Psi_m^{(0)}$. È possibile dimostrare che l'operatore di perturbazione è scrivibile come una somma di contributi

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{V}}^u &= \hat{\mathcal{V}}^{(0)} + \hat{\mathcal{V}}^{(+1)} + \hat{\mathcal{V}}^{(-1)} + \hat{\mathcal{V}}^{(+2)} + \hat{\mathcal{V}}^{(-2)} + \hat{\mathcal{V}}'^{(+1)} \\ &\quad + \hat{\mathcal{V}}'^{(-1)} + \hat{\mathcal{V}}'^{(0)}\end{aligned}\quad (2.2.12)$$

Ciascun contributo è costituito da una somma di termini dell'hamiltoniano, i quali, applicati a $\Psi_m^{(0)}$, generano funzioni appartenenti ai vari spazi S_l^k . Nel complesso, tali funzioni generano sottospazi di S_l^k , che indicheremo con \overline{S}_l^k .

Ad esempio, l'operatore $\hat{\mathcal{V}}^{(+1)}$, che rappresenta la componente perturbativa il cui effetto è di promuovere un elettrone dagli orbitali di core a quelli attivi e un altro elettrone dagli orbitali di core ai virtuali, sarà

$$\hat{\mathcal{V}}^{(+1)} = \sum_{i < j} \sum_r \sum_a \langle ra || ji \rangle a_r^+ a_a^+ a_i a_j = \sum_{i < j} \sum_r \hat{\mathcal{V}}_{ijr}^{(+1)} \quad (2.2.13)$$

e ciascuno degli elementi di $\hat{\mathcal{V}}_{ijr}^{(+1)}$ genera funzioni del tipo $|\Phi_l^{-1} a_a^+ \Psi_m^v\rangle$ che appartengono allo spazio $S_l^{(+1)}$. Il set di funzioni $\{|\Phi_l^{-1} a_a^+ \Psi_m^v\rangle\}$ genera uno spazio \overline{S}_l^{+1} la cui dimensionalità è uguale al numero degli orbitali attivi. La diagonalizzazione dell'hamiltoniano completo o di Dyall in ciascuno di questi sottospazi fornisce le funzioni perturbatrici necessarie, ottimizzate variazionalmente, e le relative energie. Tale risoluzione può essere applicata a qualsiasi componente sopra presentato, e genererà funzioni che apparterranno ad opportuni sottospazi.

Una particolarità è fornita dall'operatore $\hat{\mathcal{V}}_{ijrs}^{(0)}$. Lo spazio ridotto \overline{S}_l^0 , per una data scelta degli indici i, j, r, s , contiene una sola funzione significativa per il calcolo perturbativo, che descrive una doppia eccitazione dallo spazio di core allo spazio virtuale. L'energia associata a tale funzione perturbatrice quando si adoperi l'hamiltoniano di Dyall non è altro che l'energia della funzione CAS corretta con l'aggiunta del termine $\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j$, ovvero la differenza delle energie degli orbitali interessati all'eccitazione.

La correzione perturbativa al primo ordine della funzione d'onda per tale caso sarà data da

$$\begin{aligned}\Psi_m^{(1)}(\hat{\mathcal{V}}^{(0)}) &= - \sum_{i < j} \sum_{r < s} |a_r^+ a_s^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_m^v\rangle \\ &\quad \times \frac{\langle a_r^+ a_s^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_m^v | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j}\end{aligned}\quad (2.2.14)$$

e conseguentemente la correzione al secondo ordine per l'energia sarà data dal valore

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_m^{(1)}(\hat{\mathcal{V}}^{(0)}) \rangle \quad (2.2.15)$$

ovvero

$$E_m^{(2)}(\hat{\mathcal{V}}^{(0)}) = - \sum_{i < j} \sum_{r < s} \frac{|\langle rs || ji \rangle|^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.2.16)$$

che non è altro che il contributo Møller-Plesset MP2, nel caso di una funzione HF. La teoria NEV-PT di conseguenza si riduce ad una trattazione Møller-Plesset nel momento in cui lo spazio attivo non esista (come nel caso dell'approssimazione monodeterminantale, a cui la perturbazione MP2 fa riferimento).

Nel caso dei termini di $\hat{\mathcal{V}}$ che coinvolgano lo spazio attivo, la trattazione è più complessa. Le funzioni saranno del tipo $|a_r^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_\mu^{(+1)}\rangle$, dove la parte attiva è caratterizzata da un elettrone in più rispetto alla funzione CAS. La correzione alla funzione d'onda al primo ordine sarà

$$\begin{aligned} \Psi_m^{(1)}(\hat{\mathcal{V}}^{(+1)}) &= - \sum_{i < j} \sum_r \sum_\mu |a_r^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_\mu^{(+1)}\rangle \\ &\times \frac{\langle a_r^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_\mu^{(+1)} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_\mu^{(+1)} - E_m^{(0)} + \epsilon_r - \epsilon_i - \epsilon_j} \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

Si dovrà quindi calcolare una interazione del tipo

$$\langle a_r^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_\mu^{(+1)} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad (2.2.18)$$

Siccome l'interazione avviene esclusivamente attraverso il termine perturbatore, risulterà

$$\langle a_r^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_\mu^{(+1)} | \hat{\mathcal{V}}_{ijr}^{(+1)} | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad (2.2.19)$$

dalla quale, per svolgimento dell'operatore e dopo alcuni passaggi, si otterrà

$$\begin{aligned} &\left\langle a_r^+ a_i a_j \Phi_c \Psi_\mu^{(+1)} \left| \sum_a \langle ra || ji \rangle a_r^+ a_i a_j \Phi_c a_a^+ \Psi_m^v \right. \right\rangle = \\ &= \sum_a \langle ra || ji \rangle \langle \Psi_\mu^{(+1)} | a_a^+ \Psi_m^v \rangle \\ &= \sum_a \langle ra || ji \rangle S_{\mu a} \stackrel{\text{def}}{=} \langle r\mu || ji \rangle \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Nella formula precedente, il termine $\sum_a \langle ra || ji \rangle S_{\mu a}$ è stato ridotto ad un solo integrale bieletronico efficace che coinvolge una “quasi-particella” nella valenza. Di conseguenza, tale termine può essere scritto tramite il semplice integrale $\langle r\mu || ji \rangle$ e la correzione perturbativa al secondo ordine sull'energia sarà

$$E_{(+1),m}^{(2)} = - \sum_{i < j} \sum_r \sum_\mu \frac{|\langle r\mu || ji \rangle|^2}{E_\mu^{(+1)} - E_m^{(0)} + \epsilon_r - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.2.21)$$

Analogamente, gli altri contributi rappresentano l'inserimento di “quasi-buche” o “quasi-coppie” all'interno dello strato di valenza. Si otterranno quindi una serie di contributi all'energia per la correzione perturbativa, che saranno centrali nell'analisi dei dati attuata nel seguito di questa tesi.

2.2.2 Approccio strongly contracted

Un'ulteriore semplificazione può essere introdotta riducendo ancora la dimensione dello spazio perturbativo. Ogni termine $\hat{\mathcal{V}}$, come è stato visto in precedenza, genera un sottospazio perturbativo la cui dimensione dipende in modo diretto da quella dello spazio attivo selezionato. È tuttavia possibile utilizzare gli operatori perturbativi in modo da fornire una sola funzione appartenente a ciascuno spazio, ed attuare la trattazione esclusivamente con tali funzioni.

Al fine di ottenere ciò, nel caso di esempio $\hat{\mathcal{V}}^{(+1)}$, avremo

$$|\phi_{ijr}\rangle = \hat{\mathcal{V}}_{ijr}^{(+1)} |\Psi_m^{(0)}\rangle = a_r^+ a_i a_j \Phi_c \sum_a \langle ra || ji \rangle a_a^+ \Psi_m^v \quad (2.2.22)$$

Questa funzione d'onda, generalmente non normalizzata, definisce uno spazio monodimensionale \tilde{S}_l^k che sarà considerato al fine della trattazione perturbativa per la parte $\hat{\mathcal{V}}^{(+1)}$. La norma di tale funzione assume un significato molto importante, in quanto è direttamente implicata nel trattamento perturbativo, e può facilmente essere ottenuta da:

$$\begin{aligned} N_{ijr} = \langle \phi_{ijr} | \phi_{ijr} \rangle &= \left(\sum_a \langle ra || ji \rangle | a_a^+ \Psi_m^v \rangle \right) \left(\sum_b \langle rb || ji \rangle | a_b^+ \Psi_m^v \rangle \right) \\ &= \sum_{ab} \langle ra || ji \rangle \langle a_a^+ \Psi_m^v | a_b^+ \Psi_m^v \rangle \langle rb || ji \rangle \\ &= \sum_{ab} \langle ra || ji \rangle \tilde{\rho}_{ba} \langle rb || ji \rangle \end{aligned} \quad (2.2.23)$$

dove $\tilde{\rho}_{ba} = \langle \Psi_m^{(0)} | a_a a_b^+ | \Psi_m^{(0)} \rangle$ è la matrice densità ad una buca (legata alla matrice densità ad una particella dalla relazione $\tilde{\rho}_{ba} = \delta_{ab} - \rho_{ab}$)

Quindi la funzione d'onda normalizzata sarà data da

$$|\phi'_{ijr}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{ijr}}} |\phi_{ijr}\rangle \quad (2.2.24)$$

Da questa è possibile ricavare i coefficienti della correzione perturbativa al

primo ordine:

$$\begin{aligned}
 C_{ijr}^{(1)} &= \frac{\langle \phi'_{ijr} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_{ijr}} \\
 &= \frac{\langle \phi'_{ijr} | \hat{\mathcal{V}}_{ijr}^{(+1)} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_{ijr}} \\
 &= \frac{\langle \phi'_{ijr} | \phi_{ijr} \rangle}{E_m^{(0)} - E_{ijr}} \\
 &= \frac{\sqrt{N_{ijr}}}{E_m^{(0)} - E_{ijr}} \tag{2.2.25}
 \end{aligned}$$

e di conseguenza la correzione perturbativa all'energia

$$E_m^{(2)} = \frac{N_{ijr}}{E_m^{(0)} - E_{ijr}} \tag{2.2.26}$$

dove il termine E_{ijr} è il valore medio dell'hamiltoniano di Dyall nella funzione $|\phi'_{ijr}\rangle$.

Capitolo 3

Programmi di calcolo

Questo capitolo presenterà la catena di calcolo utilizzata per implementare la trattazione *ab initio* che verrà esposta nei suoi risultati nel capitolo 4. La catena è costituita dai seguenti programmi

- dalton 1.2
- gaussian 98
- ijkldali
- cipselx
- cippiS2s
- koopro4E
- dypc2

Per le piattaforme di lavoro, si è fatto uso di Linux RedHat 7.2 su hardware sia Intel che AMD. La configurazione Intel comprende un dual-processor Intel Pentium III a 1 GHz con 1 Gb di RAM ed un totale di 120 Gb di Hard-Disk IDE/SCSI. La configurazione AMD comprende invece due macchine, un single-processor AMD Athlon XP 1700+ con 1.5 Gb di RAM ed un totale di 90 Gb di Hard-Disk IDE e un Athlon XP 1800+ con 1.5 Gb di RAM e 100 Gb totali di Hard-Disk IDE.

3.1 Descrizione dei programmi

3.1.1 dalton 1.2

Il programma `dalton 1.2` (Ref. [19]) è stato utilizzato per la maggior parte delle operazioni effettuate nella preparazione di questa tesi, relativamente alla ottimizzazione geometrica e calcoli CASSCF. L'input è caratterizzato da 2

file, con estensione .mol e .dal: il file .mol contiene la geometria molecolare, in formato cartesiano xyz o con z-matrix, e la base da utilizzare, per esempio

```

BASIS
cc-pVTZ
Formaldeide
cc-pVTZ
      3      2  X  Y
      8.      1
O      0.0000000000      0.0000000000      0.0264937595
      6.      1
C      0.0000000000      0.0000000000      2.3229964499
      1.      1
H      1.7539796658      0.0000000000      3.3947621243

```

Il file .dal contiene invece le operazioni da eseguire, per esempio

```

**GENERAL
.OPTIMIZE
*OPTIMIZE
**DALTON INPUT
.RUN WAVE FUNCTION
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.MP2
.MCSCF
*HF INPUT
.HF OCC
 5 2 1 0
*CONFIGURATION INPUT
.SYMMETRY
 1
.SPIN MUL
 1
.INACTIVE
 4 1 0 0
.ELECTRONS
 6
.CAS SPACE
 2 1 2 0
*END OF

```

L'esempio qui riportato permette l'esecuzione di una ottimizzazione di geometria su un calcolo CASSCF, usando come guess gli orbitali naturali di una

trattazione HF/MP2. L'input necessita, in alcuni casi, di accurate regole di posizionamento e formattazione.

L'output di **dalton**, con estensione `.out`, contiene, tra le tante informazioni disponibili, gli orbitali molecolari, la matrice densità, l'energia dello stato selezionato, la geometria ottimizzata. Oltre a questo file, in formato testuale, vengono creati altri file operativi, solitamente in formato binario. Tali file contengono varie informazioni che saranno successivamente utilizzate dalla catena NEV-PT.

3.1.2 gaussian 98

Il programma **gaussian 98** (Ref. [20]) è un programma commerciale che consente l'esecuzione di vari tipi di calcoli quantomeccanici. È stato utilizzato nella costruzione della superficie di potenziale di etilene ed esatriene, in quanto più robusto nell'imposizione dei vincoli e più facilmente automatizzabile attraverso script di shell opportuni. Accetta in input un singolo file, con estensione `.g98`, in cui è definita sia la *z*-matrix (o le coordinate cartesiane) sia la procedura da eseguire. Lo stampato a seguire mostra un esempio di input file per attuare una ottimizzazione geometrica vincolata sulla molecola di etilene.

```
%Chk=c000-h000.chk
#p CASSCF(2,2) 6-31G* ginput IOP(6/7=3) Guess=(read)
# pop=reg Opt(ModRedundant) NoSymm
```

```
etilene
```

```

0      1
H
C,1,R2
C,2,R3,1,A3
H,3,R4,2,A4,1,D4,0
H,3,R5,2,A5,1,D5,0
H,2,R6,3,A6,5,D6,0
    Variables:
```

```

R2=1.07570091
R3=1.33882098
R4=1.07570101
R5=1.07579366
R6=1.07579366
A3=121.79543057
A4=121.79551679
A5=121.58188511
A6=121.58189503
```

```
D4=0.0
D5=180.0
D6=0.0
```

```
1 2 3 4 F
6 2 3 5 F
```

L'output del programma **gaussian** può inoltre essere interpretato dal programma grafico **molden** (cfr. [21]), che permette di visualizzare il percorso di ottimizzazione geometrica e gli orbitali. **Molden** è stato utilizzato per le rappresentazioni grafiche degli orbitali visibili in questo lavoro di tesi.

3.1.3 **ijkldali**

Il compito del programma **ijkldali** è effettuare una trasformazione degli integrali mono e bielettronici forniti dal programma **dalton**, che li fornisce in base atomica, restituendo gli integrali bielettronici su base molecolare. Il programma fa uso dei file di lavoro di **dalton**, **AONEINT**, **AOTWOINT** e **SIRIFC**. La linea di comando da eseguire viene passata via standard input

```
&LEGGI DIR='/scr/dir/',
MCORe=450,ILOW=0,0,0,0,ZNEVPT=T,IOCC=10,9,2,1,
MOLAB='CASTOCIP',DALTOCIP=T,
&END
```

L'opzione **DALTOCIP** è stata impostata a vero (T) quando si richiedevano informazioni sullo spazio CI e sui coefficienti CI.

Il programma **ijkldali** necessita delle opzioni **.INTERFACE** e **.DETERMINANTS** nell'input file del **dalton**.

3.1.4 **cipselx**

cipselx viene utilizzato, in questa catena, per attuare un opportuno ordinamento dei determinanti che definiscono lo spazio CI, riordinamento necessario quando si utilizzino programmi che fanno uso delle configurazioni (Configuration State Function, CSF) come ad esempio **cippiS2s**. Anche in questo caso, la procedura da eseguire viene passata via standard input

```
&FILES FILE04='/scr/dir/file04',
      FILE03='/scr/dir/file03',
      FILE44='/scr/dir/FILE04',
      FILE25='/scr/dir/FILE25',    &END
&ICINP ISZ=0,TEST=0.0000,ZAUTO=T,ZOLD=T,ZBIN=T,    &END
```

3.1.5 cippiS2s

Nei calcoli qui riportati, viene utilizzato per diagonalizzare l'hamiltoniano nello spazio CI fornito in uno dei file operativi (**file04**) ottenuto da **dalton** attraverso successiva elaborazione con **ijkl dali**. Tale programma costituisce l'ultima versione della procedura nota come **CIPSI** (Configuration Interaction by Perturbation with multiconfigurational zeroth-order wavefunction Selected by Iterative process), sviluppata originariamente a Parigi e Tolosa e perfezionata in seguito a Pisa e Ferrara.

3.1.6 koopro4E

Il programma si occupa del calcolo delle matrici di Koopmans e delle matrici densità ad una, due, tre e quattro particelle.

3.1.7 dypc2

Effettua il calcolo perturbativo NEV-PT vero e proprio. Restituisce in output le energie CASSCF corrette al secondo ordine perturbativo con le partizioni partially e strongly contracted, sia come contributo globale di correzione all'energia, sia come contributi parziali per ogni classe perturbativa derivante dagli operatori $\hat{\mathcal{V}}$, uniti alla norma della correzione perturbativa al primo ordine alla funzione d'onda. Necessita in input delle matrici prodotte dal programma **koopro4E**.

Capitolo 4

Applicazioni

Le applicazioni di questo lavoro di tesi sono mirate alla valutazione dell'energia di correlazione calcolata con la teoria NEV-PT su varie classi di sistemi: composti carbonilici, molecole π coniugate cicliche e molecole π coniugate lineari. Le valutazioni sono state effettuate sia nello stato fondamentale che in alcuni stati eccitati di singoletto. Le classi di composti in questione sono state scelte per il ruolo centrale che svolgono nell'ambito organico, inorganico, biologico e farmacologico.

4.1 Sistemi carbonilici semplici

Lo studio dei sistemi carbonilici si è concentrato sulla valutazione dell'energia di eccitazione $n \rightarrow \pi^*$ su formaldeide, acetaldeide ed acetone, per le transizioni singoletto-singoletto verticale ed adiabatica. L'analisi è stata effettuata con basi di diversa dimensionalità, su uno spazio CAS con 6 elettroni attivi in 5 orbitali attivi, ad eccezione dell'acetaldeide, per la quale è stato utilizzato uno spazio CAS di dimensionalità maggiore al fine di ottenere risultati comparabili al dato sperimentale, dal momento che la sua intrinseca asimmetria comportava problemi nell'utilizzo di uno spazio CAS ridotto.

4.1.1 Formaldeide

Ottimizzazione geometrica e simmetria

Abbiamo considerato la formaldeide in quanto essa risulta il composto organico più semplice per la trattazione *ab initio* del gruppo carbonilico.

Come punto di partenza per l'approccio computazionale si è fatto uso di una geometria sperimentale, successivamente ottimizzata mediante il programma **dalton**. La tabella 4.1.1 mostra i parametri geometrici caratteristici della formaldeide nello stato fondamentale, ottimizzati con differenti metodi nella base 6-311G*

Tabella 4.1.1: Formaldeide - geometrie di equilibrio

	HF	CAS	Exp. ¹
$r(\text{C-O})$	1.1782	1.2161	1.2078
$r(\text{C-H})$	1.0936	1.0885	1.1161
$\angle(\text{H-C-H})$	115.94	117.20	116.50
$\angle(\text{H-C-O})$	122.03	121.40	121.75
Energia	1.895765	1.968732	

¹ Cfr. [22] e [23]

Valori in Angstroms. Angoli in gradi.

Energia come $-(112 + \text{valore})$ Hartree.

Possiamo notare come i risultati ottenuti a livello CASSCF siano in migliore accordo con i valori sperimentali rispetto ai risultati ottenuti a livello HF. Il sistema appartiene al gruppo di simmetria C_{2v} , la cui tavola dei caratteri è qui rappresentata

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy

La molecola è disposta sul piano yz , con l'asse C_2 colineare all'asse z .

Il calcolo CAS fa riferimento ad un sistema con 6 elettroni attivi in uno spazio di 5 orbitali. La figura 4.1.1 mostra le forme degli orbitali e le rispettive simmetrie.

Nella trattazione HF gli orbitali doppiamente occupati sono

- 5 di simmetria A_1
- 1 di simmetria B_1
- 2 di simmetria B_2

Lo spazio CAS è stato costruito utilizzando, per lo spazio di core (doppiamente occupato) 4 orbitali A_1 e 1 orbitale B_2 , mentre lo spazio attivo è stato definito da 2 orbitali A_1 (l'orbitale legante σ e l'antilegante σ^*), 2 orbitali B_1 (un legante π e l'antilegante π^*) e 1 orbitale B_2 (non legante n_y), con 6 elettroni attivi e 10 elettroni di core. Con questa scelta, sono necessarie 18 configurazioni per descrivere la molecola nello stato fondamentale (simmetria A_1).

Nel caso della transizione elettronica di interesse, si avrà la promozione di un elettrone dall'orbitale n_y , di simmetria B_2 , all'orbitale π^* , di simmetria B_1 . La tabella dei prodotti diretti delle rappresentazioni per il gruppo C_{2v}

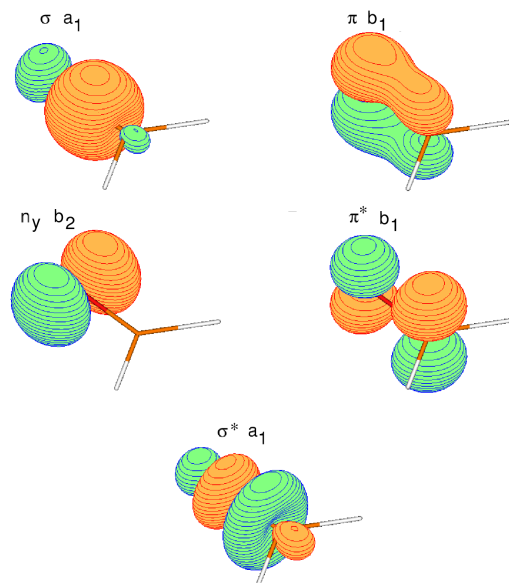


Figura 4.1.1: Spazio CAS per la formaldeide

C_{2v}	A_1	B_1	B_2	A_2
A_1	A_1			
B_1	B_1	A_1		
B_2	B_2	A_2	A_1	
A_2	A_2	B_2	B_1	A_1

indica per lo stato elettronico finale la simmetria $B_2 \otimes B_1 = A_2$.

Il calcolo ha fornito, per lo spazio attivo del ground state, i seguenti numeri di occupazione

```

Simmetria A1 : 1.978929123    0.021519393
Simmetria B1 : 1.929961079    0.070506119
Simmetria B2 : 1.999084286

```

L'energia CASSCF finale è -113.968732 Hartree, che si assume come energia del ground state per il calcolo della transizione sulla base 6-311G* a livello CASSCF.

Il calcolo effettuato sullo stato eccitato di simmetria A_2 , mantenendo la geometria ottimizzata per lo stato fondamentale (transizione verticale) ha fornito invece un'energia di -113.80577 Hartree, comportando di conseguenza

un'energia di transizione elettronica pari a 4.43 eV, che confrontato al valore sperimentale 4.07 eV (Cfr. [24]) evidenzia un errore di circa 0.4 eV.

I numeri di occupazione confermano la transizione $n_y \rightarrow \pi^*$

Simmetria A1 : 1.984641659 0.015707156

Simmetria B1 : 1.996255549 1.003395636

Simmetria B2 : 1.000000000

È stata successivamente condotta un'ottimizzazione di geometria per lo stato eccitato, valutando di conseguenza la transizione adiabatica. In tali condizioni, la simmetria del sistema cala da C_{2v} a C_s , venendo a mancare un piano di riflessione in seguito alla piramidalizzazione della molecola.

Tabella 4.1.2: Formaldeide - geometrie di transizione adiabatica

	GS	$n_y \rightarrow \pi^*$
$r(\text{C-O})$	1.2161	1.3817
$r(\text{C-H})$	1.0885	1.0762
$\angle(\text{H-C-H})$	117.20	119.44
$\angle(\text{H-C-O})$	121.40	113.03
Energia	1.968732	1.834522
En. Eccitazione		3.65
En. Ecc. Exp. ¹		3.50

¹ Cfr. [25] e [23]

Valori in Angstroms, angoli in gradi,
Energie assolute come $-(112 + \text{valore})$
Hartree, energie di eccitazione in eV

La geometria da planare muta in piramidale. È osservabile uno spostamento degli atomi di idrogeno fuori dal piano molecolare ed un allungamento del legame C-O dovuto all'occupazione di un orbitale di antilegame π^* , accompagnato da una netta diminuzione dell'angolo di legame H-C-O verso valori caratteristici di una geometria piramidale.

A causa del calo di simmetria del sistema, gli orbitali precedentemente riconducibili alle rappresentazioni A_1 e B_1 appartengono ora alla rappresentazione A' , mentre gli orbitali appartenenti alle rappresentazioni B_2 e A_2 ora saranno di simmetria A'' . Lo spazio attivo precedentemente definito vedrà di conseguenza, σ , σ^* , π e π^* appartenere ad A' , e n_y ad A'' . Una transizione elettronica $n_y \rightarrow \pi^*$ avrà simmetria $A'' \otimes A' = A''$

Lo stato eccitato ha un'energia CASSCF pari a -113.834522 Hartree, che comporta un'energia di transizione di 3.65 eV, contro un valore sperimentale di 3.50 eV (Cfr. [23] e [25])

Dipendenza dalla base atomica

Per valutare la dipendenza dalla base atomica utilizzata si sono effettuati calcoli per le transizioni verticale e adiabatica $n_y \rightarrow \pi^*$ su differenti set di base, in ordine di dimensionalità:

- 6-31G (Cfr. [26])
- cc-pVDZ (Cfr. [27])
- ano-1 (Cfr. [28]) con riduzione 3s2p1d per il carbonio e 2s1p per l'idrogeno
- 6-311G* (Cfr. [29])
- cc-pVTZ (Cfr. [27])
- cc-pVQZ (Cfr. [27])

Su ogni base è stata effettuata una ottimizzazione di geometria della molecola, a livello CASSCF.

La tabella 4.1.3 riporta i risultati ottenuti per la transizione verticale. È evidente come basi a dimensionalità molto elevata, come cc-pVTZ e cc-pVQZ, portino a risultati pressoché identici. È quindi prevedibile che una ulteriore estensione della base non fornirebbe risultati più accurati di quelli ottenuti, e comporterebbe un notevole incremento dei tempi di calcolo. L'errore commesso a livello CASSCF resta considerevole, essendo di 0.34 eV. Una possibile soluzione alternativa è ricercabile nell'allargamento dello spazio CAS, che aumenterebbe in modo deciso la complessità computazionale.

Di conseguenza, per cercare di migliorare i risultati CASSCF abbiamo condotto dei calcoli perturbativi utilizzando la teoria NEV-PT, ottenendo ottimi risultati con tempi di calcolo più che accettabili. La tabella 4.1.3 mostra quanto ottenuto, sia per l'approccio Strongly Contracted (NEV-PT/SC) che per quello Partially Contracted (NEV-PT/PC).

Tabella 4.1.3: Formaldeide - Energia di transizione $n_y \rightarrow \pi^*$ verticale di singoletto, metodi CASSCF e CASSCF/NEV-PT

Base	GS ¹			$n_y \rightarrow \pi^*$ vert. ²		
	CASSCF	NEV-PT	NEV-PT	CASSCF	NEV-PT	NEV-PT
		SC	PC		SC	PC
6-31G	1.891188	2.019821	2.021959	3.85	3.73	3.72
cc-pVDZ	1.950044	2.183100	2.185533	4.38	4.07	4.10
ano-1	1.978883	2.207808	2.210750	4.36	4.02	4.01
6-311G*	1.968732	2.242321	2.244788	4.43	4.07	4.11
cc-pVTZ	1.985284	2.316323	2.319135	4.40	4.04	4.02
cc-pVQZ	1.994326	2.381916	2.384828	4.41	4.04	4.02
Exp.				4.07		

¹ Energia come -(112 + valore) Hartree² Valori in eV

Per quanto riguarda la transizione adiabatica, si è tenuto conto della differenza tra le energie di punto zero (Zero Point Energy, ZPE) dei due stati elettronici. Questa differenza deriva dalla diversa struttura della superficie di potenziale per lo stato fondamentale ed eccitato, che si riflette in una diversa energia dello stato vibrazionale fondamentale per i due stati elettronici. Assumendo che l'effetto perturbativo non attui modifiche significative sulla struttura del potenziale CASSCF, ma si limiti ad una traslazione energetica omogenea, le energie di punto zero per i calcoli perturbativi possono essere assunte uguali a quella CASSCF. Ciò non è strettamente garantito, tuttavia è una approssimazione necessaria, in quanto una accurata valutazione di questo effetto necessiterebbe di un calcolo accurato di tutta la superficie di potenziale a livello perturbativo. Per questa ragione, la correzione ZPE è stata applicata allo stesso modo sia sul calcolo CASSCF che sul calcolo perturbativo.

Tabella 4.1.4: Formaldeide - Energia di transizione $n_y \rightarrow \pi^*$ adiabatica di singoletto, calcolata a livello CASSCF e NEV-PT

Base	ZPE	ZPE	Δ ZPE	CASSCF	NEV-PT	NEV-PT
	(GS)	(Ecc.)		ZPE	SC/ZPE	PC/ZPE
6-31G	0.766	0.685	-0.081	3.13	3.12	3.14
cc-pVDZ	0.760	0.692	-0.068	3.56	3.49	3.50
ano-1	0.764	0.696	-0.068	3.55	3.43	3.45
6-311G*	0.765	0.700	-0.066	3.59	3.52	3.57
cc-pVTZ	0.759	0.692	-0.067	3.60	3.55	3.56
cc-pVQZ	0.760	0.693	-0.067	3.61	3.58	3.59
Exp.	3.50					

Valori in eV

In figura 4.1.2 sono rappresentate le energie elettroniche del ground state a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu), in funzione della base atomica scelta, in ordine di dimensionalità. Come si può notare, la NEV-PT/SC fornisce risultati di pochissimo superiori in energia alla NEV-PT/PC.

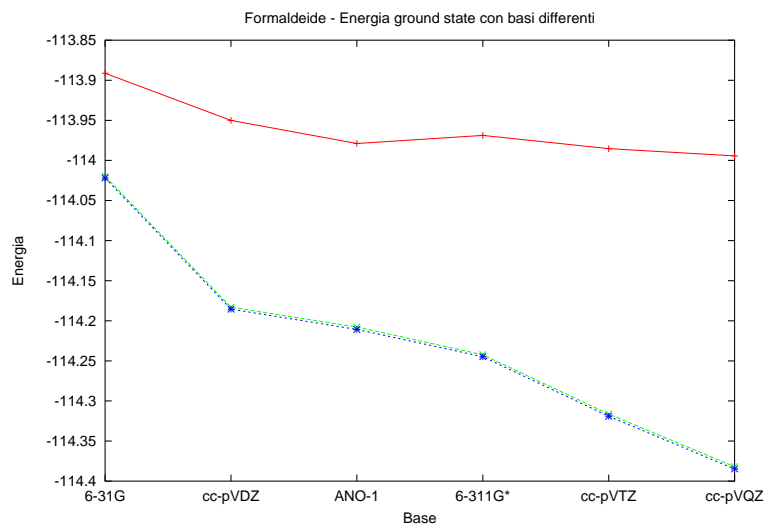


Figura 4.1.2: Formaldeide - Energia dello stato fondamentale a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu).

Analogamente, le figure 4.1.3 e 4.1.4 forniscono la medesima rappresentazione relativamente agli stati eccitati calcolati alla geometria di equilibrio dello stato fondamentale e dello stato eccitato rispettivamente.

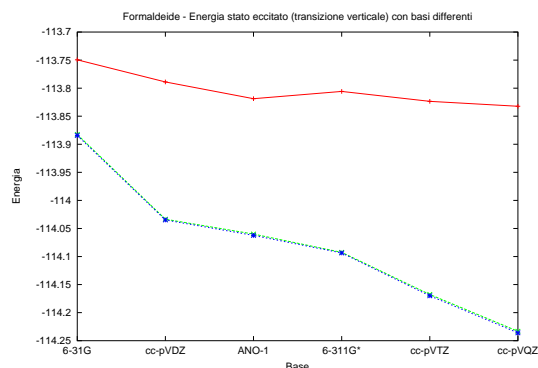


Figura 4.1.3: Formaldeide - Energia dello stato eccitato (transizione verticale) a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

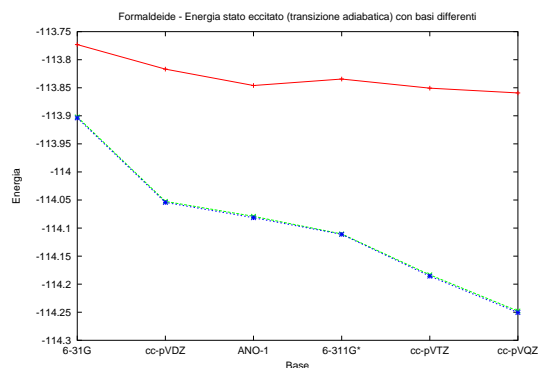


Figura 4.1.4: Formaldeide - Energia dello stato eccitato (transizione adiabatica) a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

Diagrammando l'energia della transizione verticale contro la base, si ottiene il grafico in figura 4.1.5. La simbologia utilizzata è analoga a quella della figura precedente. La linea viola denota il valore sperimentale di 4.07 eV.

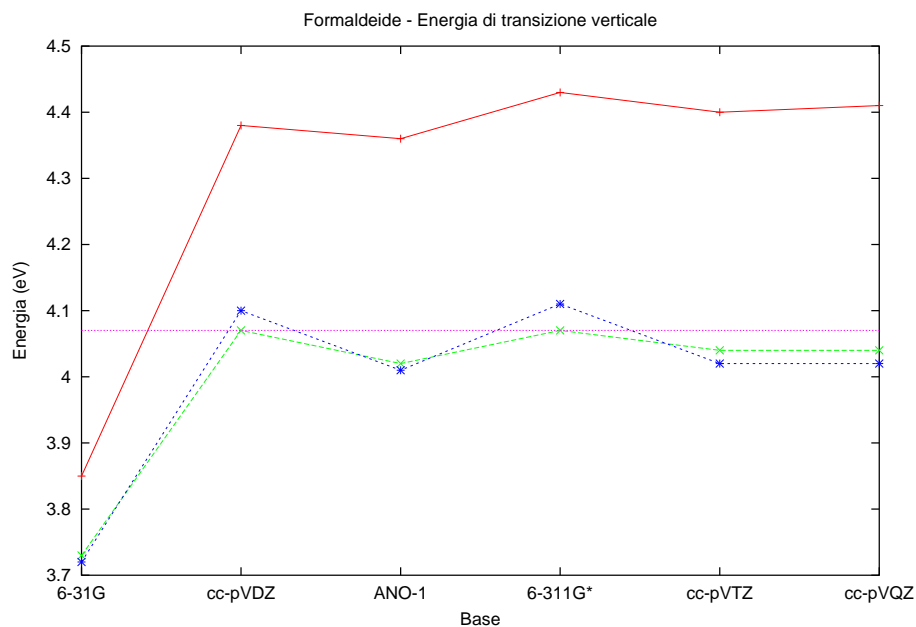


Figura 4.1.5: Formaldeide - energia di transizione verticale su basi differenti a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

È possibile vedere come la transizione verticale venga descritta con buona accuratezza anche con basi piccole, una volta che si sia introdotta la correzione perturbativa.

L'energia della transizione adiabatrica in figura 4.1.6 mostra invece l'andamento di tale parametro contro il valore sperimentale di 3.50 eV.

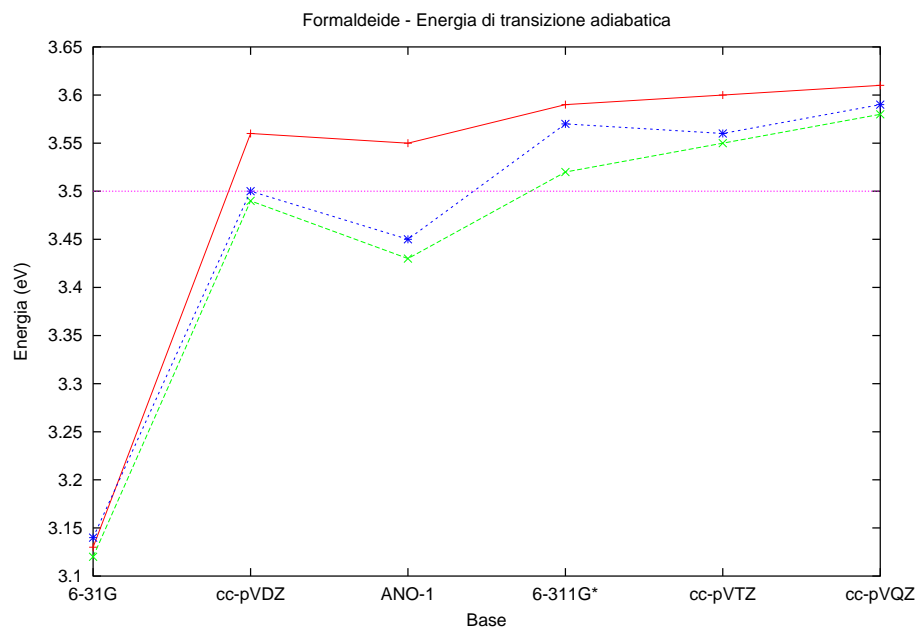


Figura 4.1.6: Formaldeide - energia di transizione adiabatrica su basi differenti a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

4.1.2 Acetone

Analoga trattazione è stata effettuata nel caso della molecola di acetone. La geometria iniziale, fornita attraverso z-matrix, possiede configurazione C_{2v} , con gli atomi di idrogeno metilici sul piano, non affacciati.

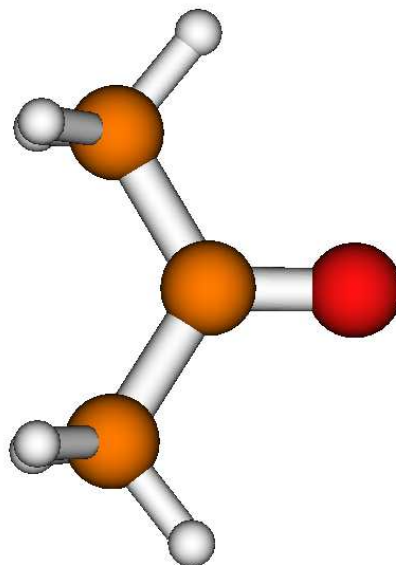


Figura 4.1.7: Acetone - configurazione spaziale per lo stato fondamentale

L'ottimizzazione di geometria è stata effettuata con base 6-311G* a livello CAS, con uno spazio analogo a quello della formaldeide. La tabella 4.1.5 mette a confronto alcuni risultati con il dato sperimentale.

Tabella 4.1.5: Acetone - geometria stato fondamentale

	CASSCF	Exp. ¹
$r(\text{C-O})^2$	1.221	1.222
$r(\text{C-C})^2$	1.511	1.507
$r(\text{C-H}_1)^3$	1.081	
$r(\text{C-H}_2)^3$	1.086	
$\angle(\text{O-C-C})$	121.33	121.49
$\angle(\text{C-C-C})$	117.33	117.02

¹ Cfr. [30], [31] e [32]

Distanze in Angstroms, angoli in gradi.

H₁ fa riferimento agli idrogeni coplanari al carbonile. H₂ agli idrogeni sopra e sotto tale piano

Come si può notare, la distanza C=O aumenta leggermente, se confrontata con quella della formaldeide di 1.216 Å. Ciò è interpretabile in seguito all'aumento di interazione sterica tra la nuvola di carica del carbonile e i gruppi metilici.

La trattazione MCSCF ha richiesto 18 configurazioni, per uno spazio di 6 elettroni in 5 orbitali, illustrati in figura 4.1.8. Dal momento che l'acetone possiede la medesima simmetria della formaldeide, le rappresentazioni irriducibili a cui apparterranno gli orbitali saranno le medesime elencate in precedenza: A₁, B₁, B₂ e A₂. La distribuzione HF per la molecola di acetone sarà quindi

- 8 di simmetria A₁
- 2 di simmetria B₁
- 5 di simmetria B₂
- 1 di simmetria A₂

Data la scelta dello spazio CAS, lo spazio inattivo risulta essere costituito da 7 orbitali di simmetria A₁, 1 orbitale di simmetria B₁, 4 orbitali di simmetria B₂ e 1 orbitale di simmetria A₂. Analogamente al caso della formaldeide, lo stato elettronico finale della transizione $n_y \rightarrow \pi^*$ sarà $B_2 \otimes B_1 = A_2$.

La tabella mostra i numeri di occupazione per lo stato fondamentale

```

Simmetria A1 : 1.978732113    0.021697330
Simmetria B1 : 1.938253072    0.062093260
Simmetria B2 : 1.999224225

```

L'energia CASSCF finale per questa base (6-311G*) è -192.074240 Hartree.

L'analisi della transizione verticale ha fornito, per lo stato eccitato, un'energia -191.895199 Hartree, con una transizione rispetto allo stato fondamentale di 4.87 eV, contro un valore sperimentale di 4.43 eV (Cfr. [33]). La tabella seguente mostra i numeri di occupazione per lo stato eccitato

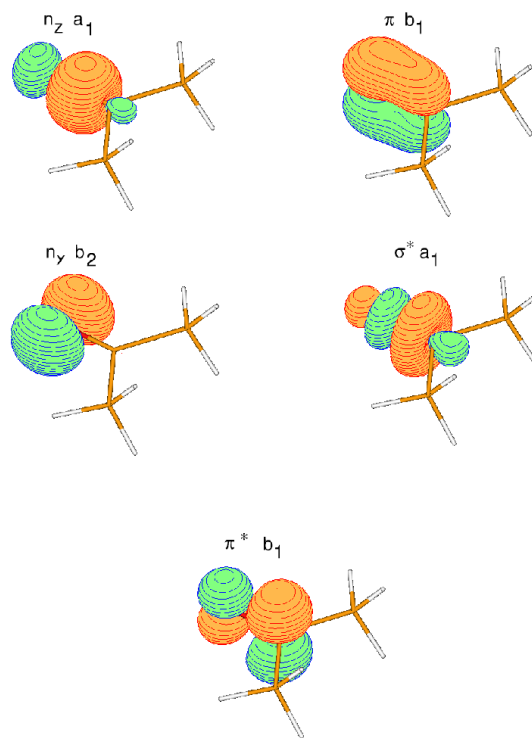


Figura 4.1.8: Spazio CAS per l'acetone

```

Simmetria A1 : 1.984561941    0.015780241
Simmetria B1 : 1.996558895    1.003098923
Simmetria B2 : 1.000000000

```

Il calcolo effettuato per la transizione adiabatica ha fornito un'energia finale di -191.932347 Hartree, pari ad una transizione di 3.86 eV contro un valore sperimentale di 3.77 eV (Cfr. [34]). Anche in questo caso, come è prevedibile, il legame carbonilico si allunga in seguito all'occupazione dell'orbitale di antilegame.

Tabella 4.1.6: Acetone - geometria di transizione adiabatica

	CASSCF	$n_y \rightarrow \pi^*$
$r(\text{C-O})$	1.221	1.397
$r(\text{C-C})$	1.511	1.499
$r(\text{C-H}_1)$	1.080	1.084
$r(\text{C-H}_2)$	1.086	1.083
$r(\text{C-H}_3)$	1.086	1.089
$\angle(\text{O-C-C})$	121.33	112.13
$\angle(\text{C-C-C})$	117.33	121.32

Distanze in Angstroms, angoli in gradi

Dipendenza dalla base atomica

Similmente alla molecola di formaldeide, abbiamo condotto calcoli a livello CASSCF e perturbativo con le basi

- 6-31G
- cc-pVDZ
- ano-1 (con riduzione 3s2p1d per il carbonio e 2s1p per l'idrogeno)
- 6-311G*
- cc-pVTZ
- cc-pVQZ

i risultati sono mostrati in tabella 4.1.7

Tabella 4.1.7: Acetone - Energia di transizione $n_y \rightarrow \pi^*$ verticale di singoletto, metodi CASSCF e CASSCF/NEV-PT

Base	GS ¹			$n_y \rightarrow \pi^*$ vert. ²		
	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC
6-31G	0.953869	1.263394	1.265603	4.31	4.19	4.19
cc-pVDZ	1.048077	1.567089	1.569608	4.84	4.50	4.50
ano-1	1.095777	1.612795	1.615686	4.87	4.54	4.53
6-311G*	1.074240	1.658429	1.660956	4.87	4.53	4.54
cc-pVTZ	1.104413	1.810794	1.813551	4.90	4.51	4.51
Exp. ³				4.43		

¹ Energia come $-(191 + \text{valore})$ Hartree.

² Valori in eV.

³ Cfr. [33]

Per quanto riguarda la transizione adiabatica, in tabella 4.1.8, si è nuovamente tenuto conto della differenza di ZPE tra lo stato fondamentale e quello eccitato.

Tabella 4.1.8: Acetone - Energia di transizione $n_y \rightarrow \pi^*$ adiabatica di singoletto, metodi CASSCF e CASSCF/NEV-PT

Base	ZPE (GS)	ZPE (Ecc.)	Δ ZPE	CASSCF ZPE	NEV-PT SC/ZPE	NEV-PT PC/ZPE
6-31G	2.437	2.382	-0.055	3.40	3.36	3.38
cc-pVDZ	2.402	2.350	-0.052	3.81	3.70	3.72
ano-1	2.419	2.369	-0.050	3.81	3.69	3.70
6-311G*	2.414	2.367	-0.047	3.81	3.72	3.75
cc-pVTZ	2.399	2.350	-0.049	3.84	3.78	3.80
Exp. ¹				3.77		

¹ Cfr. [34]

Valori in eV

Nelle figure 4.1.9, 4.1.10 e 4.1.11 sono diagrammate le energie assolute degli stati fondamentale, eccitato verticale ed eccitato adiabatico rispettivamente, a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu).

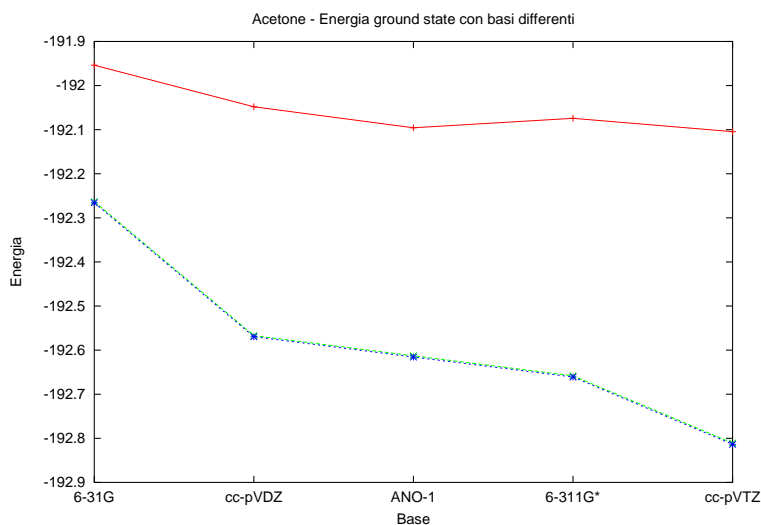


Figura 4.1.9: Acetone - Energia dello stato fondamentale a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

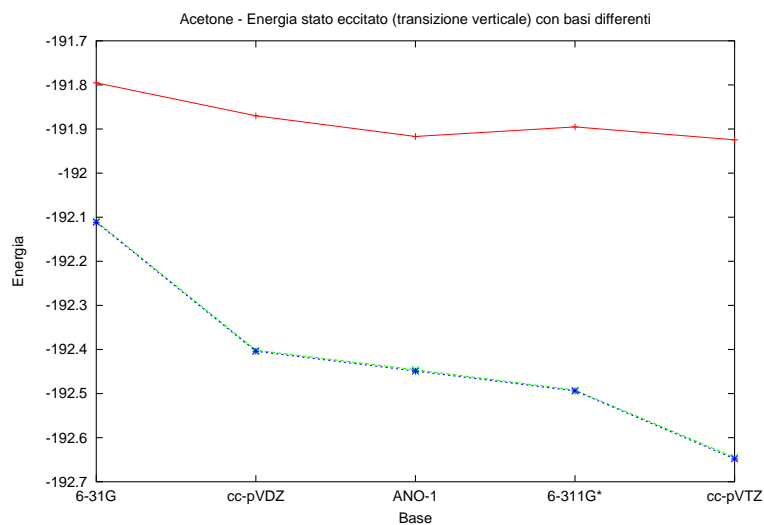


Figura 4.1.10: Acetone - Energia dello stato eccitato (transizione verticale) a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

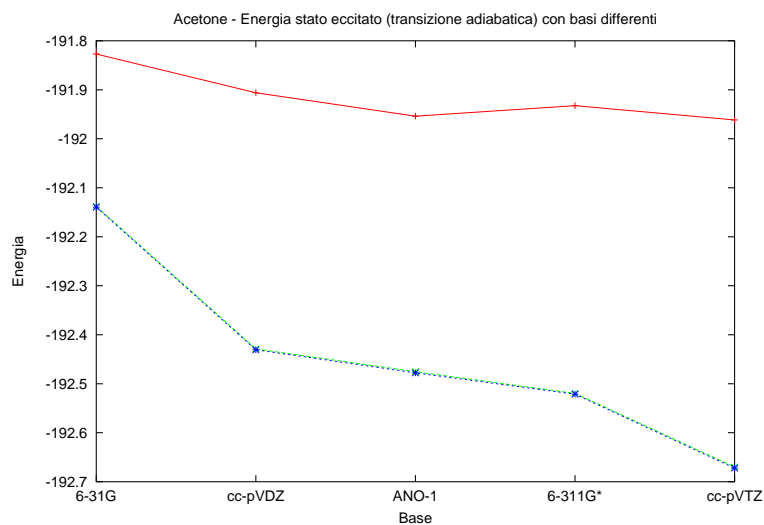


Figura 4.1.11: Acetone - Energia dello stato eccitato (transizione adiabatica) a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

Graficando l'energia delle transizioni verticale e adiabatica possiamo notare come la trattazione perturbativa porti a migliori risultati anche in questo caso.

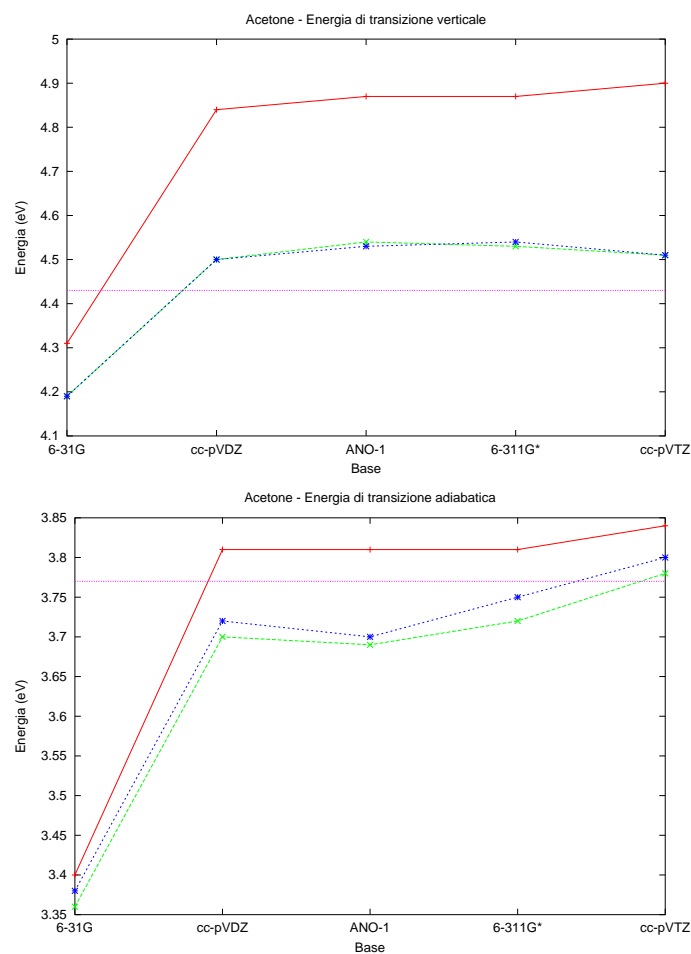


Figura 4.1.12: Acetone - energia di transizione verticale (in alto) e adiabatica (sopra) su basi differenti a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

4.1.3 Acetaldeide

Abbiamo successivamente analizzato la molecola di acetaldeide

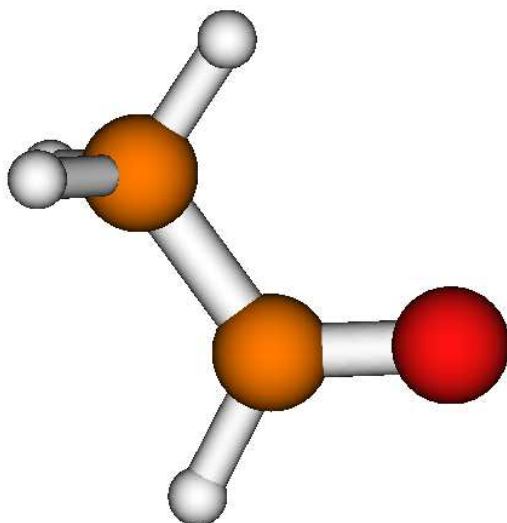


Figura 4.1.13: Acetaldeide - configurazione spaziale per lo stato fondamentale

Appartenente al gruppo C_s , l'acetaldeide ha presentato maggiori difficoltà durante la trattazione richiesta, a causa della ridotta simmetria rispetto alle molecole precedentemente analizzate. Tale diversità non consente un perfetto controllo della natura degli orbitali che definiscono lo spazio CAS: la selezione degli orbitali già descritta in precedenza deve ora appartenere a due sole rappresentazioni irriducibili, la A' e la A'' .

Nella tabella dei caratteri qui sotto riportata abbiamo posto l'asse z allineato con il gruppo carbonile, ed il piano yz come elemento di simmetria per la riflessione

C_s	E	σ_{yz}	
A'	1	1	y, z
A''	1	-1	x

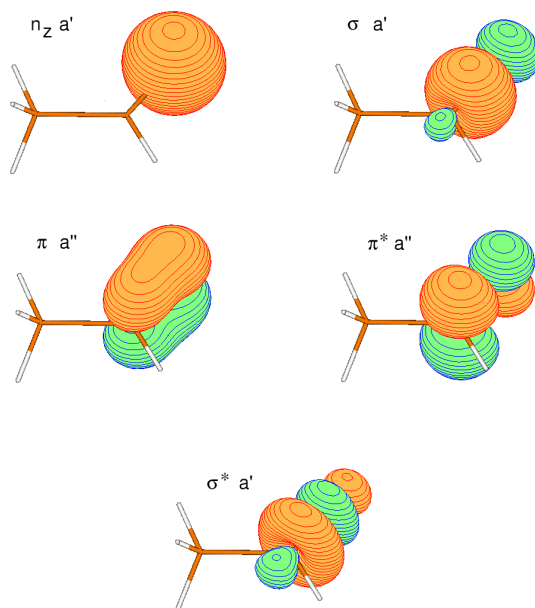
In questo modo, è possibile interpretare la molecola di acetaldeide, dal punto di vista della simmetria, in maniera analoga alle molecole viste in precedenza. Per questa ragione, gli orbitali π e π^* apparterranno alla rappresentazione irriducibile A'' , in quanto antisimmetrici rispetto alla riflessione sul piano della molecola, mentre i restanti orbitali n_y , σ e σ^* apparterranno alla rappresentazione A' .

Al solito, si è scelto uno spazio attivo compatibile alle precedenti caratterizzazioni e si sono effettuati calcoli sulla base 6-311G* al fine di ottenere la

geometria dello stato fondamentale. La scelta ha comportato uno spazio inattivo costituito da 8 orbitali di simmetria A' e 1 orbitale di simmetria A'' , e uno spazio attivo di 3 orbitali A' e 2 orbitali A'' . Con questa scelta, per descrivere la molecola sono necessarie 28 configurazioni nell'espansione CAS-CI.

La figura 4.1.14 mostra gli orbitali dello spazio attivo per lo stato fondamentale

Figura 4.1.14: Spazio CAS per l'acetaldeide



Come è possibile notare, lo spazio attivo per lo stato fondamentale è diverso da quello atteso: l'orbitale n_y è stato sostituito dall'orbitale n_z .

La ragione di tale variazione è imputabile al metodo di convergenza dell'algoritmo CASSCF, che trova una migliore via di ottimizzazione (con conseguente maggiore ottimizzazione variazionale dell'energia) attraverso l'inclusione, nello spazio attivo, dell'orbitale n_z anziché dell'orbitale n_y . Nei casi precedentemente trattati formaldeide e acetone, la simmetria permetteva un controllo maggiore, in quanto gli orbitali n_y ed n_z appartenevano a rappresentazioni differenti.

Al contrario, lo stato eccitato di simmetria A'' ha il corretto spazio attivo, in quanto il maggior contributo correlativo viene ottenuto includendo gli orbitali interessati al fenomeno, e l'algoritmo di ricerca del minimo energetico sceglie uno spazio fisicamente corretto.

Come conseguenza di tale errore, l'energia dello stato fondamentale è troppo ottimizzata, perché più bassa rispetto allo stato contenente l'orbitale n_y nello spazio attivo. Ne risulta perciò un'energia di eccitazione sia verticale che adiabatica troppo alta.

Sebbene quindi uno spazio attivo così designato sia errato per questo tipo di calcolo, la medesima strategia attuata su formaldeide e acetone è stata attuata anche sull'acetaldeide, per meglio valutare come il metodo perturbativo non sia in grado di porre rimedio ad una intrinseca incorretta descrizione di uno degli stati di interesse. Seguirà uno studio ulteriore sulla molecola di acetaldeide con uno spazio CAS allargato a 5 orbitali A' e 2 orbitali A'' , che contenendo interamente la fisica di interesse dovrebbe fornire, ed in effetti fornisce, risultati sensibilmente più accurati.

L'ottimizzazione geometrica, riferita alla disposizione degli atomi mostrata in figura, ha fornito i dati in tabella 4.1.9

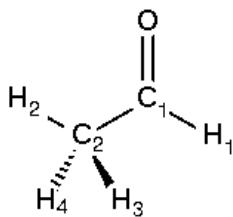


Tabella 4.1.9: Acetaldeide - geometria per lo stato fondamentale

	6-311G* CAS(6,5)	Exp. ¹
$r(\text{C}_1\text{-O})$	1.21789	1.213
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1.50284	1.504
$r(\text{C}_1\text{-H}_1)$	1.09208	1.106
$r(\text{C}_2\text{-H}_2)$	1.08148	1.091
$r(\text{C}_2\text{-H}_{3/4})$	1.08588	1.085
$\angle(\text{O-C}_1\text{-C}_2)$	124.007	124.0
$\angle(\text{O-C}_1\text{-H}_1)$	119.395	121.1
$\angle(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-H}_1)$	116.598	114.9
$\angle(\text{C}_1\text{-C}_2\text{-H}_{3/4})$	110.148	110.6
$\angle(\text{C}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	110.347	110.6
$\angle(\text{H}_3\text{-C}_2\text{-H}_4)$	107.232	
$\angle(\text{H}_2\text{-C}_2\text{-H}_{3/4})$	109.454	
$\tau(\text{O-C}_1\text{-C}_2\text{-H}_{3/4})$	± 120.959	

¹ Cfr. [23]

Distanze in Angstroms, angoli in gradi.

L'energia CASSCF a questa geometria è -153.024830 Hartree. La transizione $n_y \rightarrow \pi^*$, di simmetria A'' , ha energia CASSCF di -152.849283 Hartree. Conseguentemente, l'energia di transizione risulta essere 4.78 eV, contro un valore sperimentale di 4.28 eV (Cfr. [33]). Nel caso della transizione adiabatica, l'energia dello stato eccitato è -152.883379 Hartree, con una energia di transizione pari a 3.85 eV, contro un valore sperimentale di 3.69 eV (Cfr. [23]) La geometria di tale stato eccitato è mostrata in tabella 4.1.10

Tabella 4.1.10: Acetaldeide - geometria per lo stato eccitato adiabatico

	GS	$n_y \rightarrow \pi^*$
$r(C_1-O)$	1.21789	1.38987
$r(C_1-C_2)$	1.50284	1.49764
$r(C_1-H_1)$	1.09208	1.07816
$r(C_2-H_2)$	1.08148	1.08435
$r(C_2-H_3)$	1.08588	1.08290
$r(C_2-H_4)$	1.08588	1.08783
$\angle(O-C_1-C_2)$	124.007	114.112
$\angle(O-C_1-H_1)$	119.395	111.096
$\angle(C_1-C_2-H_1)$	116.598	120.478
$\angle(C_1-C_2-H_3)$	110.148	110.128
$\angle(C_1-C_2-H_4)$	110.148	111.455
$\angle(C_1-C_2-H_2)$	110.347	110.788
$\angle(H_3-C_2-H_4)$	107.232	108.365
$\angle(H_2-C_2-H_3)$	109.454	108.093
$\angle(H_2-C_2-H_4)$	109.454	107.902
$\tau(O-C_1-C_2-H_4)$	120.959	65.135
$\tau(O-C_1-C_2-H_3)$	-120.959	-174.562
$\tau(O-C_1-C_2-H_2)$	0.0	-55.029
$\tau(H_2-C_2-C_1-H_1)$	180.0	168.836

Distanze in Angstroms, angoli in gradi.

Perturbazione su uno spazio CAS 6 elettroni/5 orbitali

La tabella 4.1.11 presenta i risultati ottenuti su un CAS con 6 elettroni in 5 orbitali, spazio CAS che, come già enunciato, è errato in quanto descrive i due stati in modo sbilanciato.

Tabella 4.1.11: Acetaldeide - Energia di transizione verticale $n_y \rightarrow \pi^*$ di singoletto, CAS 6 elettroni 5 orbitali

Basis	GS ¹			$n_y \rightarrow \pi^*$ vert. ²		
	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC
6-31G	0.925561	1.143647	1.145329	4.19	4.07	4.06
cc-pVDZ	1.002377	1.380037	1.382306	4.74	4.49	4.49
ano-1	1.040915	1.415777	1.418769	4.74	4.51	4.49
6-311G*	1.024830	1.454798	1.457103	4.78	4.49	4.50
cc-pVTZ	1.048304	1.568727	1.571395	4.78	4.48	4.47
Exp. ³				4.28		

¹ Energia come $-(152 + \text{valore})$ Hartree² Valori in eV³ Cfr. [23]

Come è possibile vedere, nonostante l'applicazione della trattazione perturbativa, il risultato calcolato è ancora distante dal valore sperimentale. Analogo risultato si ottiene dalla comparazione dei valori per la transizione adiabatica

Tabella 4.1.12: Acetaldeide - Energia di transizione adiabatica $n_y \rightarrow \pi^*$ di singoletto, CAS 6 elettroni 5 orbitali

Basis	ZPE	ZPE	Δ ZPE	CASSCF	NEV-PT	NEV-PT
	(GS)	(Ecc.)		ZPE	SC/ZPE	PC/ZPE
6-31G	1.612	1.546	-0.066	3.35	3.33	3.34
cc-pVDZ	1.593	1.534	-0.059	3.78	3.76	3.78
ano-1	1.603	1.545	-0.058	3.78	3.75	3.77
6-311G*	1.600	1.545	-0.055	3.79	3.78	3.80
cc-pVTZ	1.589	1.533	-0.056	3.81	3.84	3.86
Exp. ¹				3.69		

¹ Cfr. [23]

Valori in eV

Diagrammando le energie di transizione per questo caso, risulta ancora più evidente come l'errore rispetto al dato sperimentale sia elevato, sia per la transizione verticale che per quella adiabatica.

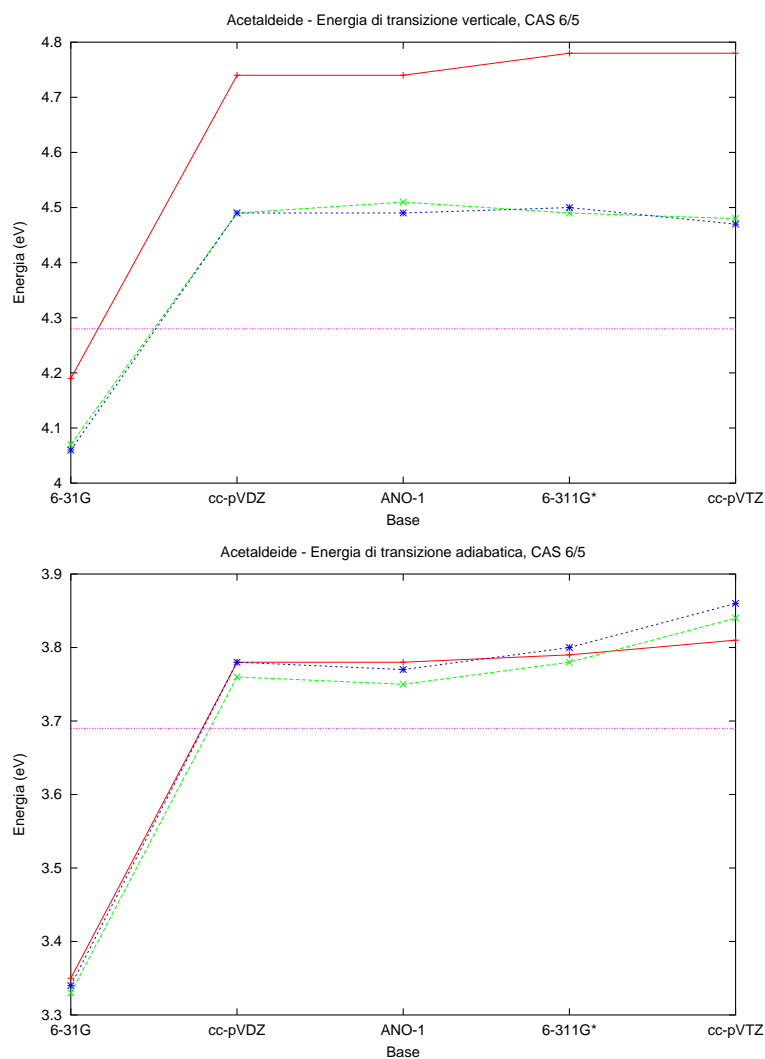


Figura 4.1.15: Acetaldeide - energia di transizione verticale (in alto) ed adiabatica (sopra) su basi differenti a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

È inoltre evidente come la trattazione perturbativa NEV-PT non riesca ad effettuare una correzione significativa, in quanto lo scarto rispetto allo sperimentale è causato da una differente natura fisica dello stato fondamentale, sul quale la trattazione perturbativa non può recuperare.

4.1.4 Acetaldeide - CAS 10 elettroni / 7 orbitali

Al fine di migliorare la trattazione sull'acetaldeide, si è quindi scelto uno spazio attivo compatibile con la necessità di includere il doppietto n_y sia nello stato fondamentale che nello stato eccitato.

La scelta ha portato ad ampliare lo spazio attivo, fino ad avere 5 orbitali A' e 2 orbitali A'' , e uno spazio di core costituito da 6 orbitali di simmetria A' e 1 orbitale di simmetria A'' . Con questa definizione, sono necessarie 106 configurazioni nell'espansione CAS-CI, contro le 28 del precedente spazio attivo.

I risultati ottenuti sono rappresentati in tabella 4.1.13

Tabella 4.1.13: Acetaldeide - Energia di transizione verticale $n_y \rightarrow \pi^*$ di singoletto, CAS 10 elettroni 7 orbitali

Basis	GS ¹			$n_y \rightarrow \pi^*$ vert. ²		
	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC
6-31G	0.927916	1.138181	1.140489	4.06	4.01	4.03
cc-pVDZ	1.004396	1.370583	1.373364	4.58	4.37	4.38
ano-1	1.042885	1.405010	1.408962	4.59	4.35	4.34
6-311G*	1.026837	1.445053	1.447570	4.62	4.35	4.37
cc-pVTZ	1.050199	1.556482	1.559922	4.62	4.32	4.32
Exp. ³				4.28		

¹ Energia come $-(152 + \text{valore})$ Hartree

² Valori in eV

³ Cfr. [23]

È evidente come, con uno spazio attivo allargato, si venga incontro alla necessità fisica di descrivere lo stato fondamentale e quello eccitato nello stesso modo. I valori per la transizione a livello CAS restano tuttavia relativamente distanti dal valore vero di 4.28 eV, nonostante il numero di configurazioni sia considerevolmente aumentato. La perturbazione consente di recuperare parte dell'energia di correlazione ed avvicinarsi così in modo più deciso all'energia di transizione sperimentale.

Analoghe considerazioni per quanto riguarda la transizione adiabatica, i cui risultati sono riportati in tabella 4.1.14

Tabella 4.1.14: Acetaldeide - Energia di transizione adiabatica $n_y \rightarrow \pi^*$ di singoletto, CAS 10 elettroni 7 orbitali

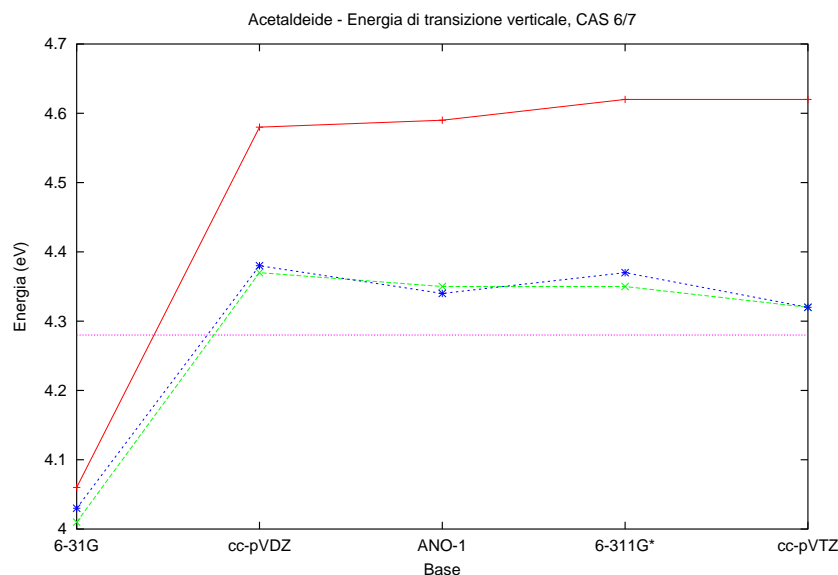
Basis	ZPE (GS)	ZPE (Ecc.)	Δ ZPE	CASSCF ZPE	NEV-PT SC/ZPE	NEV-PT PC/ZPE
6-31G	1.612	1.544	-0.068	3.32	3.30	3.33
cc-pVDZ	1.592	1.531	-0.062	3.73	3.64	3.66
ano-1	1.603	1.542	-0.060	3.73	3.60	3.61
6-311G*	1.600	1.543	-0.057	3.74	3.65	3.66
cc-pVTZ	1.590	1.531	-0.059	3.76	3.68	3.69
Exp. ¹				3.69		

¹ Cfr. [23]

Valori in eV

Come si può vedere, c'è un ottimo accordo tra il dato sperimentale e il valore calcolato, già buono a livello CAS, che viene migliorato ulteriormente dall'applicazione della perturbazione.

Al solito, i grafici 4.1.16 e 4.1.17 mostrano l'andamento dei dati sopra rappresentati, permettendo di evidenziare in modo più netto l'andamento delle energie di transizione verticale e adiabatica

**Figura 4.1.16:** Acetaldeide - energia di transizione verticale su basi differenti a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

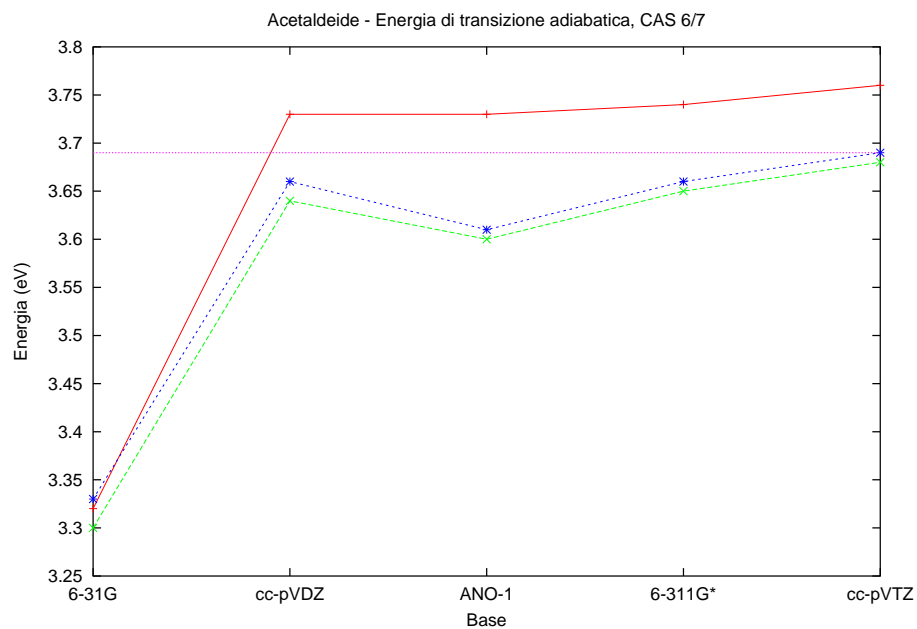


Figura 4.1.17: Acetaldeide - energia di transizione adiabatca su basi differenti a livello CASSCF (linea rossa), NEV-PT/SC (linea verde) e NEV-PT/PC (linea blu) come funzione della base atomica.

4.2 Sistemi coniugati ciclici

Lo studio degli stati eccitati è proseguito con un'analisi delle molecole coniugate cicliche di benzene e naftalene, con diverse basi orbitaliche.

4.2.1 Benzene

La molecola di benzene, di simmetria D_{6h} è stata caratterizzata nello stato fondamentale e negli stati eccitati di singoletto appartenenti alle rappresentazioni B_{2u} e B_{1u} . A causa di imposizioni del programma **dalton**, si è lavorato con il sottogruppo D_{2h} .

Inizialmente si è condotto un calcolo esplorativo, su base 6-31G* con spazio CAS 6/6 definito dagli orbitali π e dai corrispondenti π^* . Tale calcolo ha fornito geometrie e valutazioni degli orbitali e delle loro simmetrie.

In seguito, per affinare i risultati, si è provveduto ad effettuare altre valutazioni, passando quindi alla base ano-1 definita 3s2p1d per il carbonio e 2s1p per l'idrogeno, sia con il medesimo spazio CAS sopra descritto, sia con uno spazio CAS ampliato, ottenuto raddoppiando gli orbitali per ogni simmetria, e passando di conseguenza ad un CAS 6/12.

La molecola è stata posta sul piano xy , con l'asse principale orientato lungo l'asse z .

I ben noti orbitali π del benzene, orbitali che faranno parte dello spazio attivo non espanso, in simmetria D_{6h} sono assegnabili alle rappresentazioni A_{2u} , E_{1g} , E_{2u} e B_{2g} . In simmetria D_{2h} tali rappresentazioni si trasformano, rispettivamente e ricordando che le rappresentazioni E sono bidimensionali, in B_{1u} , B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , A_u e B_{2g} . Gli orbitali appartenenti alle prime tre rappresentazioni sono occupati. Sempre in seguito alla diminuzione di simmetria, gli stati eccitati su cui verranno effettuate valutazioni appariranno, in simmetria D_{2h} , alle rappresentazioni B_{2u} e B_{3u} , anziché B_{2u} e B_{1u} , rispettivamente, per la simmetria D_{6h} .

Le geometrie molecolari sono state ottimizzate nelle varie condizioni operative. Nella tabella 4.2.1 sono messe a confronto le geometrie ottenute per via teorica con il dato sperimentale

Tabella 4.2.1: Benzene - geometrie su diversi metodi/basi

	R_{CC}	R_{CH}
CASSCF 6/6 / 6-31G*	1.396	1.075
CASSCF 6/6 / ano-1	1.398	1.080
CASSCF 6/12 / ano-1	1.398	1.081
Exp. ¹	1.390	1.086

¹ Cfr. [35]

Valori in Angstroms

Eccitazione B_{2u} (B_{2u} in D_{2h})

La transizione elettronica B_{2u} è quella a minore energia. Analisi sperimentali (Cfr. [36]) forniscono per questa transizione un valore di 4.90 eV, anche se in realtà lo spettro in fase gas e jet-cooled forniscono un inviluppo vibrazionale che va da 4.79 eV (transizione 0-0) fino a 5.35 eV, con un picco di massimo assorbimento proprio a 4.90 eV, scelto come riferimento per la transizione Franck-Condon.

La tabella 4.2.2 mostra i risultati ottenuti con la trattazione effettuata.

Tabella 4.2.2: Benzene - Energia della transizione di singoletto B_{2u} (B_{2u} in D_{2h})

	GS ¹			Ecc. B_{2u} ²		
	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC
CAS(6,6)/6-31G*	0.775778	1.468765	1.469361	4.99	5.33	5.31
CAS(6,6)/ano-1	0.830416	1.558968	1.559728	4.92	5.22	5.20
CAS(6,12)/ano-1	0.844274	1.558662	1.564030	4.92	5.17	5.19
Exp. ³				4.90		

¹ Energia come -(230 + valore) Hartree

² Valori in eV

³ Cfr. [36]

Apparentemente quindi, il risultato CASSCF è in buon accordo con il dato sperimentale, e la trattazione perturbativa attua un allontanamento dal valore esatto. Tuttavia, la Ref. [37] sottolinea come la differenza tra la transizione 0-0 ed il massimo della banda sia 0.19 eV, mentre sui valori calcolati la differenza tra la transizione 0-0 e la verticale è di 0.31 eV. Di conseguenza, il massimo della banda è spostato di 0.12 eV più in basso rispetto all'energia verticale Franck-Condon. Questo implica che il valore sperimentale di 4.90 eV comporta, per la transizione verticale, un posizionamento a 5.02 eV, in migliore accordo con i dati ottenuti a livello perturbativo.

Eccitazione B_{1u} (B_{3u} in D_{2h})

La transizione B_{1u} viene stimata attorno ai 6.20 eV (Cfr. [37] e [38]). La tabella 4.2.3 mostra i dati ottenuti

Tabella 4.2.3: Benzene - Energia della transizione di simmetria B_{1u} (B_{3u} in D_{2h})

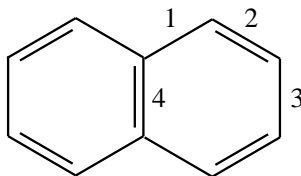
	Ecc. B_{1u} ²		
	CASSCF	NEV-PT/SC	NEV-PT/PC
CAS(6,6)/6-31G*	8.18	6.75	6.71
CAS(6,6)/ano-1	7.87	6.33	6.26
CAS(6,12)/ano-1	7.46	6.54	6.50
Exp. ³	6.20		

¹ Valori in Hartree² Valori in eV³ Cfr. [37] e [38]

4.2.2 Naftalene

Analoga trattazione è stata eseguita sul naftalene, molecola di simmetria D_{2h} . La molecola è stata orientata sul piano xy , con l'asse C_2 ortogonale al piano molecolare lungo l'asse z . Il calcolo è stato eseguito con base 6-31G* con spazio CAS 10 elettroni in 10 orbitali π (per un totale di 4936 configurazioni) e successivamente con base ano-1 definita 3s2p1d per il carbonio e 2s1p per l'idrogeno. Gli orbitali facenti parte dello spazio attivo sono caratterizzati dalle simmetrie B_{1u} , B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , A_u , B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , A_u e B_{3g} . A livello HF, solo i primi 5 orbitali (b_{1u} , b_{2g} , b_{3g} , b_{1u} , a_u) sono occupati.

La geometria è stata ottimizzata su entrambe le basi. Data l'assegnazione per i legami data in figura



i risultati, confrontati con il valore sperimentale (Cfr. [39]) sono visibili in tabella 4.2.4

Tabella 4.2.4: Naftalene -
geometrie su
diverse basi

	6-31G*	ano-1	Exp. ¹
r_1	1.427	1.427	1.421
r_2	1.373	1.375	1.364
r_3	1.421	1.424	1.415
r_4	1.416	1.415	1.418

¹ Cfr. [39]

Valori in Angstroms

Eccitazione B_{3u}

La transizione elettronica che origina lo stato eccitato di simmetria B_{3u} risulta essere quella con minima energia. Il valore sperimentale (Cfr. [40] e [41]) è assegnato a 4.0 eV.

La tabella 4.2.5 mostra i risultati ottenuti con la trattazione effettuata. Come si vede, I risultati risentono di un certo errore rispetto al valore sperimentale.

Tabella 4.2.5: Naftalene - Energia della transizione di simmetria B_{3u} . CAS 10/10
su basi differenti

	GS ¹			Ecc. B_{3u} ²		
	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC
6-31G*	0.477577	1.629822	1.631355	4.32	4.54	4.52
ano-1	0.565924	1.776676	1.778645	4.29	4.46	4.43
Exp. ³				4.0		

¹ Energia come $-(383 + \text{valore})$ Hartree

² Valori in eV

³ Cfr. [40] e [41]

Eccitazione B_{2u}

Per quanto riguarda l'eccitazione B_{2u} , i risultati sono decisamente migliori. A livello CASSCF l'errore è elevato, più di 2 eV. L'applicazione della perturbazione porta a risultati praticamente coincidenti con il range accertato per lo sperimentale.

Tabella 4.2.6: Naftalene - Energia della transizione di simmetria B_{2u}

	Ecc. B_{2u} ²		
	CASSCF	NEV-PT SC	NEV-PT PC
6-31G*	6.62	4.88	4.82
ano-1	6.42	4.51	4.42
Exp. ³	4.45-4.7		

¹ Valori in Hartree

² Valori in eV

³ Cfr. [40], [41] e [42]

4.3 Sistemi coniugati lineari

Per ultimo, lo studio di sistemi coniugati lineari si è invece concentrato sull'esatriene, previa caratterizzazione analoga sull'omologo inferiore minimale etilene che, pur non essendo a rigore un sistema coniugato, ha consentito la valutazione essenziale dei parametri e dei risultati in studio: si è valutata la superficie di potenziale per lo stato fondamentale, definita sui due gradi di libertà della rotazione del doppio legame centrale e della posizione degli idrogeni interessati a tale rotazione.

Successivamente, sul sistema esatriene si è studiato il percorso di minima energia (Minimum Energy Path, MEP) e le energie di eccitazione verticale ed adiabatica, e la conseguente trattazione perturbativa.

4.3.1 Etilene

L'etilene è stato scelto quale composto di riferimento per la descrizione della superficie di potenziale descritta dai gradi di libertà di interesse. Per descrivere la molecola si è fatto uso della base 6-31G*, con un CAS 2/2 comprendente gli orbitali π e π^*

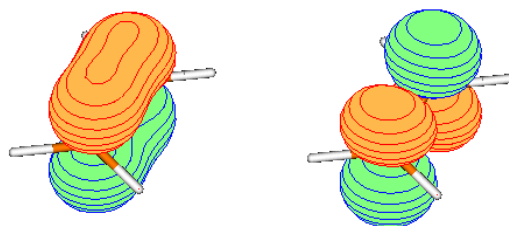


Figura 4.3.1: Etilene - orbitali π e π^*

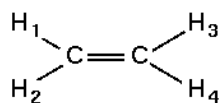
I parametri geometrici in condizioni di equilibrio sono rappresentati in tabella 4.3.1, confrontati con un calcolo CASSCF 2/11 con base 6-311(2+)G* (Cfr. [43])

Tabella 4.3.1: Etilene - geometria per lo stato fondamentale

	GS	GS CAS 2/11 ¹
$r(\text{C-C})$	1.338	1.338
$r(\text{C-H})$	1.076	1.076
$\angle(\text{H-C-C})$	121.7	121.7

¹ Cfr. [43]

Facendo riferimento alla disposizione degli atomi data in figura e assumendo



che con angolo diedro A-B-C-D si intende l'angolo formato dai piani definiti da A,B,C e B,C,D, la rotazione attorno al doppio legame viene studiata vincolando le torsioni $\text{H}_1\text{-C-C-H}_3$ e $\text{H}_2\text{-C-C-H}_4$, modificandone il valore da 0° a 180° , ed eseguendo l'ottimizzazione geometrica sui restanti gradi di libertà. Ne risulta la superficie di potenziale, mostrata in figura 4.3.2.

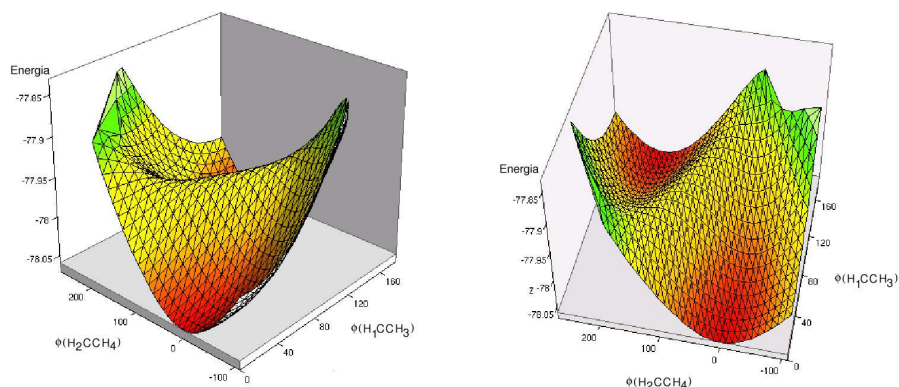


Figura 4.3.2: Etilene - superfici di potenziale

È possibile notare come tale superficie presenti due valli parallele, ciascuna delle quali degenera in una spalla quando l'energia del minimo diviene eccessivamente elevata. Una sezione della superficie a $\text{H}_1\text{-C-C-H}_3$ pari a 90° mostra un doppio minimo, con energie comparabili.

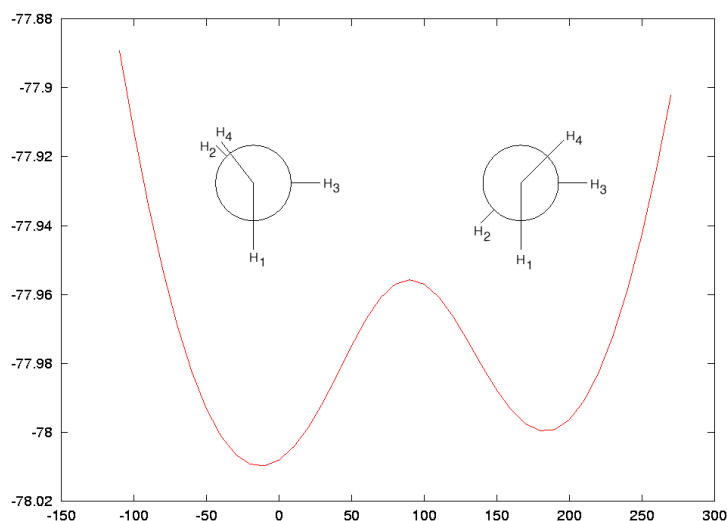


Figura 4.3.3: Etilene - curva di potenziale rispetto all'angolo diedro $\text{H}_2\text{-C-C-H}_4$. L'angolo diedro $\text{H}_1\text{-C-C-H}_3$ è fissato a 90°

Entrambi i minimi descrivono una possibile organizzazione spaziale a minima energia della molecola in queste condizioni: la differenza, come è

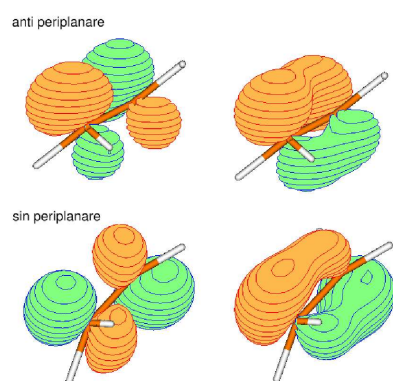


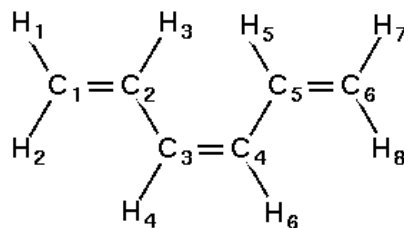
Figura 4.3.4: Etilene - orbitali dello spazio attivo (diedro $\text{H}_1\text{-C-C-H}_3$ a 90°)

possibile notare dalla figura 4.3.3, deriva dal diverso posizionamento degli idrogeni H_2 e H_4 , che assecondano i vincoli e la necessità di piramidalizzazione disponendosi in due diverse configurazioni coplanari, una sin-periplanare, l'altra anti-periplanare. Il minimo sin-periplanare possiede energia minore, anche a livello puramente nucleare, sebbene presenti due atomi di idrogeno in posizione eclissata. Gli orbitali attivi in queste due condizioni sono rappresentati in figura 4.3.4. La barriera di potenziale necessaria ad interconvertire, lungo questo grado di libertà, la forma sin in forma anti è approssimativamente 1.45 eV, e passa per un intermedio planare in cui gli or-

bitali p degli atomi di carbonio sono ortogonali. L'utilizzo dell'etilene come esempio dimostrativo della superficie non consente la distinzione tra isomero cis ed isomero trans, distinzione che sarà apprezzabile nell'esatriene.

4.3.2 Esatriene

La molecola di esatriene è stata presa in esame sugli stessi parametri dell'etilene, considerando la rotazione attorno al doppio legame centrale.



Si è infatti valutata la superficie di potenziale associata ai due gradi di libertà definiti dagli angoli diedri $C_2-C_3-C_4-C_5$ e $H_4-C_3-C_4-H_6$. La base usata per questa trattazione è la 6-31G*. Lo spazio CAS è stato definito in modo tale da includere 6 orbitali π ed i corrispondenti 6 elettroni.

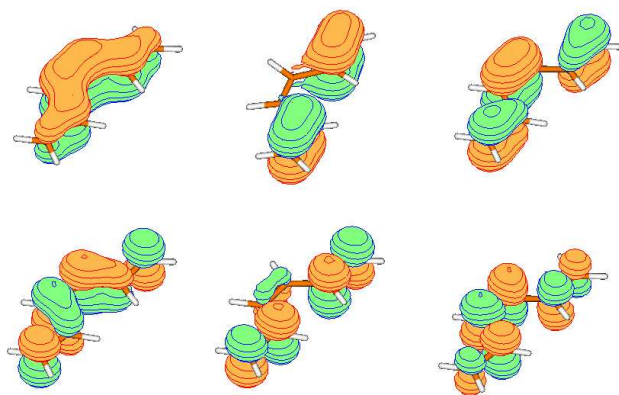


Figura 4.3.5: Esatriene cis - orbitali nello spazio CAS 6/6

La geometria dell'esatriene cis all'equilibrio è definita in tabella 4.3.2.

Tabella 4.3.2: Esatriene cis -
geometria stato
fondamentale

	CASSCF	Exp. ¹
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)$	1.3456	1.336
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1.4634	1.462
$r(\text{C}_3=\text{C}_4)$	1.3537	1.362
$r(\text{C}_1-\text{H}_1)$	1.0745	1.090
$r(\text{C}_1-\text{H}_2)$	1.0763	1.090
$r(\text{C}_2-\text{H}_3)$	1.0757	1.090
$r(\text{C}_3-\text{H}_4)$	1.0775	1.090
$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	123.293	122.1
$\angle(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4)$	127.097	125.9
$\angle(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_1)$	121.546	124.0
$\angle(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_2)$	121.712	124.0
$\angle(\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_4)$	117.476	118.0
$\angle(\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_3)$	118.140	121.0

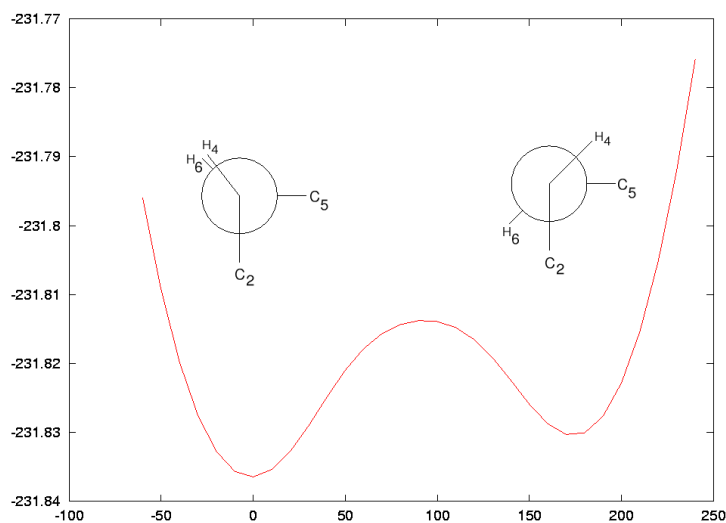
¹ Cfr. [44]

A tale geometria, ovviamente, gli angoli diedri $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5$ e $\text{H}_4-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{H}_6$ sono entrambi pari a 0.

Successivamente si è proceduto ad effettuare la rotazione attorno al doppio legame, facendo variare $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5$. Per ragioni strettamente numeriche la procedura seguita è stata differente da quella ideale: dal punto di vista pratico si è partiti da una geometria già ruotata, con diedro $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5$ pari a 90° e diedro $\text{H}_4-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{H}_6$ pari a 0° , e successivamente si è effettuato un calcolo Restricted Open Shell. Questa procedura si è resa necessaria per creare un buon set di orbitali da utilizzare nelle successive ottimizzazioni. Utilizzando questo guess orbitalico si è quindi effettuato il calcolo CASSCF alla medesima geometria, e si è fatto uso degli orbitali ottenuti come guess per i successivi valori dell'angolo diedro $\text{H}_4-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{H}_6$. La curva ottenuta è rappresentata in figura 4.3.6.

Come è possibile notare, sono presenti due minimi, esattamente come nel caso dell'etilene. Ciascun minimo rappresenta una possibile struttura di equilibrio relativamente alla posizione degli idrogeni, una approssimativamente sin-periplanare, l'altra approssimativamente anti-periplanare. A differenza dell'etilene, tuttavia, è da notare che la barriera di interconversione dalla sin alla anti è più bassa (0.618 eV contro 1.45 eV per l'etilene). Questo è giustificabile probabilmente in virtù della stabilizzazione dei due frammenti creati in seguito alla rottura del doppio legame centrale. La formazione di due frammenti vinilici contribuisce a ridurre l'energia della forma definita dall'angolo diedro $\text{H}_4-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{H}_6$ a 90° , in quanto tale forma vede i frammenti privi di piramidalizzazione. Nel caso dell'etilene, si ottenevano due orbitali p completamente

Figura 4.3.6: Esatriene - curva di potenziale rispetto al diedro $H_4-C_3-C_4-H_6$, con diedro $C_2-C_3-C_4-C_5$ pari a 90°

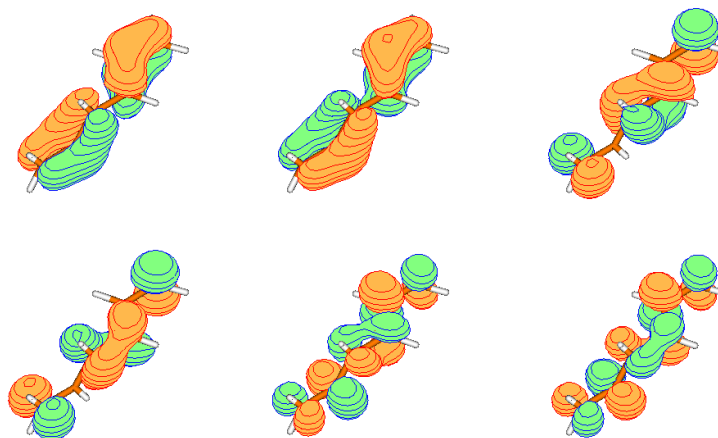


ortogonali che non potevano in alcun modo interagire. Nel caso dell'esatriene e di tutti gli omologhi superiori, ciascuno dei due orbitali è stabilizzato, e l'energia della barriera risulta conseguentemente minore.

In queste condizioni, gli orbitali assumono combinazioni opportune: data la simmetria C_2 della configurazione, si avranno combinazioni di simmetria A o B sui gruppi di ciascun frammento.

Dal momento che ogni frammento può essere considerato un gruppo vinilico, gli orbitali molecolari dello spazio attivo in questa situazione saranno definiti come in figura 4.3.7

Figura 4.3.7: Esatriene - spazio CAS per la configurazione con $H_4-C_3-C_4-H_6=90^\circ$ e $C_2-C_3-C_4-C_5=90^\circ$



Una volta ottenuto un set di orbitali per ogni posizione degli atomi di idrogeno, si sono utilizzati come guess per ottenere le curve con angoli diedri $C_2-C_3-C_4-C_5$ inferiori e superiori di 90° .

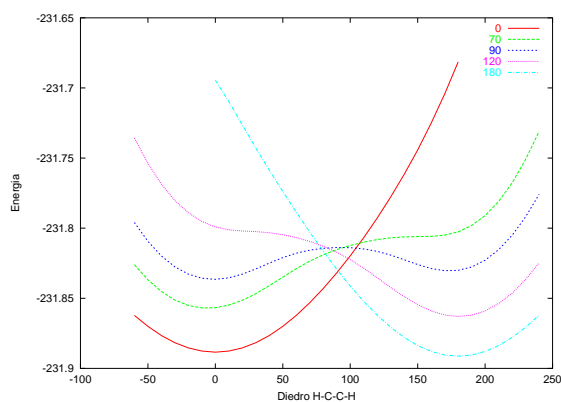


Figura 4.3.8: Esatriene - sezioni della superficie a vari angoli diedri C-C-C-C

Alcuni leggeri interventi si sono resi necessari nel caso che non si ottenesse convergenza, tipicamente utilizzando il punto precedente o successivo della curva. Alla fine si è ottenuta una superficie di potenziale analoga a quella ottenuta per l'etilene ma, come già considerato precedentemente, con una barriera a più bassa energia.

La superficie ottenuta si presta ad alcune considerazioni: è evidente che una eventuale interconversione lungo questi gradi di libertà è difficilmente realizzabile, sia perché non vi è alcuna garanzia che questi gradi di libertà siano gli unici in gioco nella interconversione, sia perché questo percorso prevede un forte spostamento di masse.

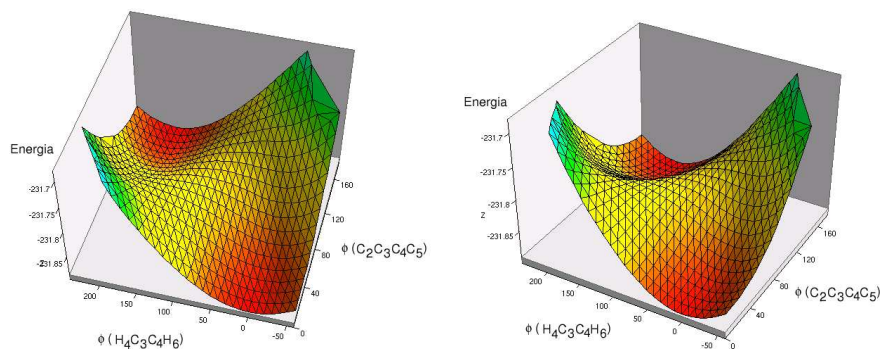


Figura 4.3.9: Esatriene - superfici di potenziale

Come conseguenza, difficilmente si tratta di una via di reale minimo energetico. Nondimeno, una interconversione cis-trans che interessi esclusivamente lo stato fondamentale deve necessariamente avvenire per via termica. Essendo i polieni sistemi modello per molecole quali carotenoidi e acido retinoico, precursori biologici di sistemi ad alta coniugazione responsabili di alcune modalità di pigmentazione e quali recettori luminosi, sarà centrale nella loro interconversione il coinvolgimento di stati eccitati. Tuttavia, è possibile evidenziare alcune caratteristiche interessanti:

- la forma sin periplanare correla, dal punto di vista strutturale, con la forma cis del poliene. Al contrario la forma trans periplanare darebbe origine ad un poliene i cui idrogeni centrali sono perpendicolari, e su facce opposte, al piano molecolare, conformazione sicuramente non stabile, come mostrato dalla ripidità della curva a $\phi(\text{C-C-C-C}) = 0^\circ$ e $\phi(\text{C-C-C-C}) = 180^\circ$.
- analogamente, la forma trans-periplanare correla strutturalmente con la forma trans del poliene. La forma cis-periplanare avrebbe sarebbe analogamente non stabile, data la posizione degli idrogeni, ortogonali al piano della molecola.
- L'interconversione dalla forma cis ($\phi(\text{C-C-C-C}) = 0^\circ$) alla forma trans ($\phi(\text{C-C-C-C}) = 180^\circ$) del poliene lungo i gradi di libertà definiti impone

un salto di una barriera energetica la cui altezza diminuisce via via che l'angolo diedro $\phi(\text{C-C-C-C})$ aumenta. Questa barriera tende ad una spalla che forza la risoluzione della specie verso la forma quasi periplanare più stabile, in questo caso la trans. Analogo comportamento si ottiene nell'interconversione dalla specie trans alla specie cis.

In virtù di quest'ultimo punto, il percorso di interconversione cis-trans è differente dal percorso trans-cis. La molecola tende a seguire il minimo locale della struttura che correla al meglio con lo stato di partenza, fino a quando tale struttura non fornisce più uno stato di minimo energetico. Quando ciò avviene, la struttura evolve verso lo stato di minimo energetico modificando opportunamente la posizione degli idrogeni.

La figura 4.3.10 mostra i due differenti percorsi di interconversione. Con la griglia di punti attuata per questa descrizione (ogni 10 gradi del diedro tra i carboni) è difficile localizzare dove avvenga il rilassamento alla struttura geometricamente più stabile. Una ulteriore difficoltà deriva dalla lentissima convergenza del calcolo di ottimizzazione geometrica nelle vicinanze della spalla, punto nel quale il gradiente è quasi nullo e, di conseguenza, l'eventuale riarrangiamento verso il minimo assoluto procede molto lentamente. La figura 4.3.11 fa riferimento alla posizione di tali punti sul piano dei diedri.

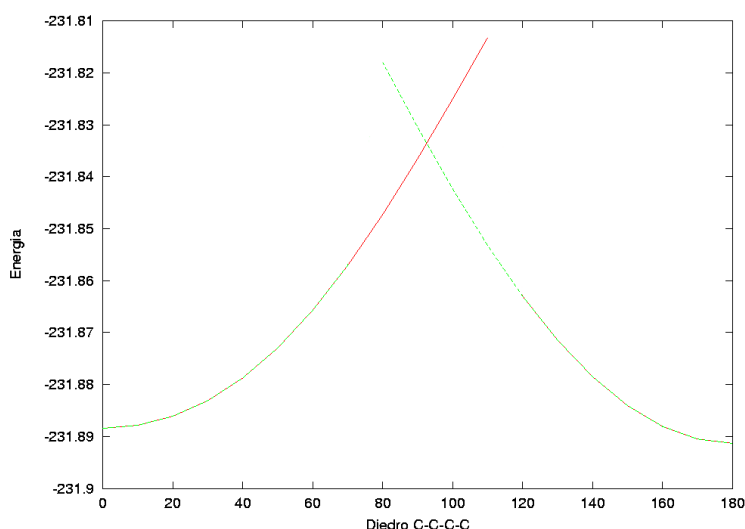


Figura 4.3.10: Esatriene - percorso a minima energia lungo i gradi di libertà definiti. Energie assolute

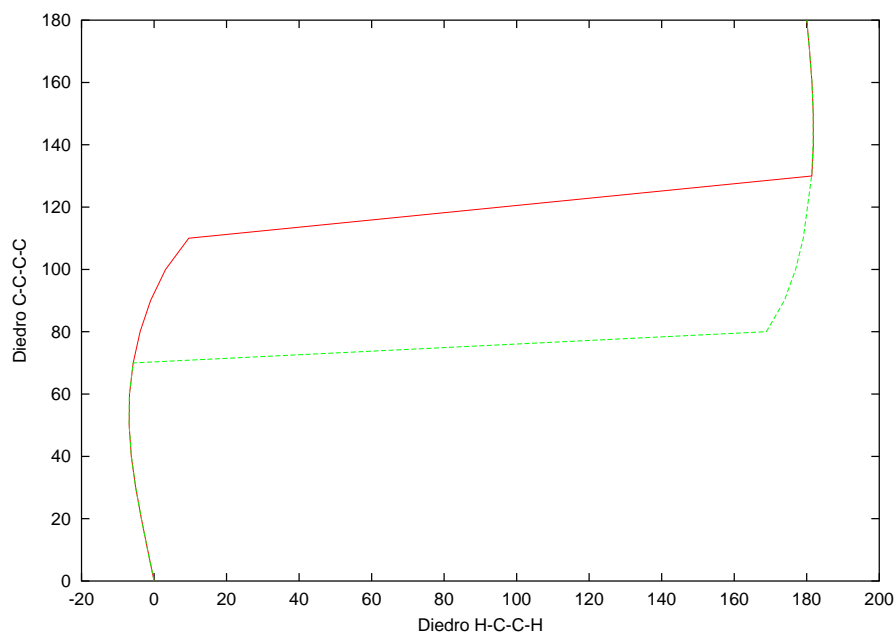


Figura 4.3.11: Esatriene - percorso a minima energia lungo i gradi di libertà definiti. Posizione sul piano definito dai diedri

È quindi possibile approssimativamente definire tali punti di interconversione in un intervallo compreso tra $70\text{--}80^\circ$ per il mep trans-cis e $110\text{--}120^\circ$ per il mep cis-trans.

Analisi perturbativa NEV-PT

Successivamente allo studio approfondito a livello CASSCF, si è valutata la variazione della struttura della superficie in seguito alla trattazione perturbativa NEV-PT.

Sono state studiate le curve di potenziale rispetto al diedro H-C-C-H, con angolo diedro C-C-C-C fissato a 0° , 90° e 180° . Tutte le curve perturbative sono state traslate con opportuni valori al fine di confrontarle dal punto di vista strutturale. Tali valori sono di 0.710535 Hartree per le curve della trattazione strongly contracted e 0.710911 Hartree per le curve della partially contracted, valori che rappresentano lo scarto tra le curve perturbative e la curva CASSCF nel punto con diedri C-C-C-C e H-C-C-H uguali a zero (ovvero la condizione di equilibrio per l'isomero cis).

L'analisi dell'andamento della perturbazione sulla curva a 0° ha fornito il risultato in figura 4.3.12. Come si può notare, l'effetto perturbativo non introduce variazioni nell'andamento della curva, ma si limita ad effettuare una traslazione energetica dovuta al migliore contributo correlativo. In altri ter-

mini, il contributo correlativo fornito dalla NEV-PT sulla funzione CASSCF è uniforme per ogni punto della curva.

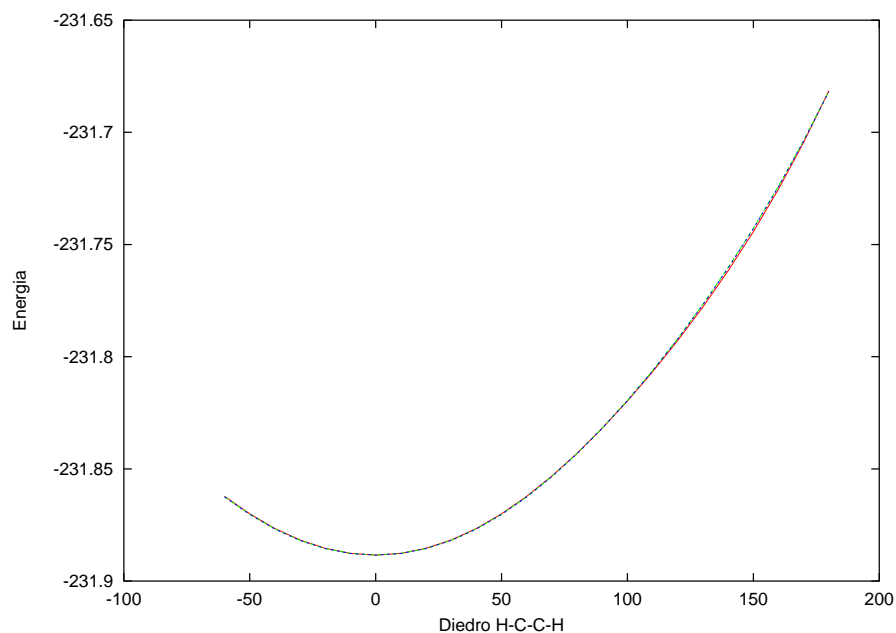


Figura 4.3.12: Esatriene - curva CASSCF (in rosso) con diedro C-C-C-C = 0° , e curve perturbative strongly (in verde) e partially (in blu), queste ultime traslate di 0.710535 e 0.710911 Hartree rispettivamente. Le curve sono praticamente sovrapposte.

Risultato molto simile si è ottenuto per la curva a 180° , visibile in figura 4.3.13. In tale condizione è possibile notare come il contributo perturbativo innalzi leggermente l'energia della condizione più sfavorevole, ovvero quella per l'isomero trans con idrogeni quasi ortogonali.

Per quanto riguarda infine la curva con diedro C-C-C-C = 90° , incontriamo invece un certo cambiamento ad opera della trattazione perturbativa: la barriera si innalza e si restringe, così come anche le due buche di potenziale caratterizzanti i due stati coplanari per gli idrogeni.

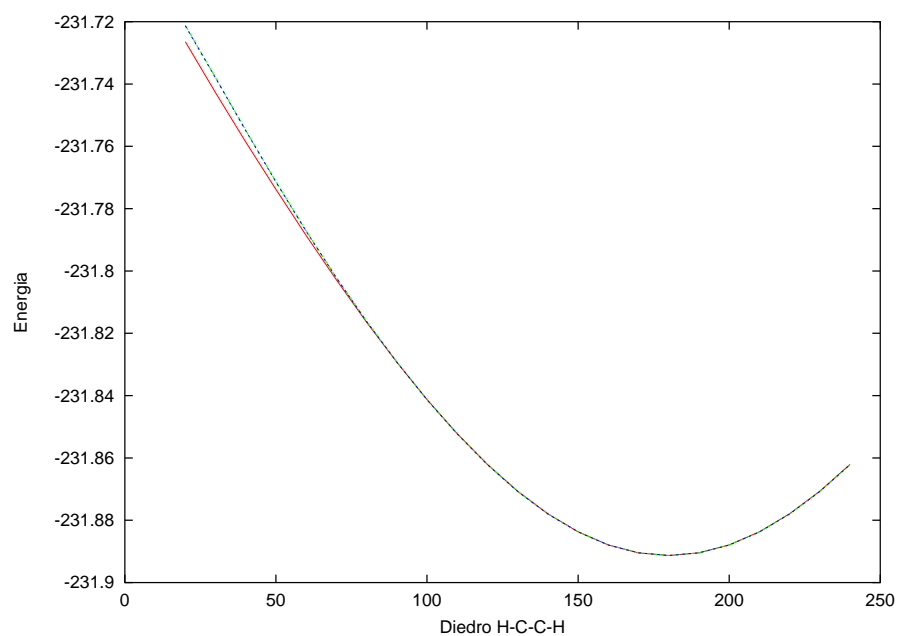


Figura 4.3.13: Esatriene - curva CASSCF (in rosso) con diedro C-C-C-C = 180° , e curve perturbative strongly (in verde) e partially (in blu), queste ultime traslate di 0.710535 e 0.710911 Hartree rispettivamente.

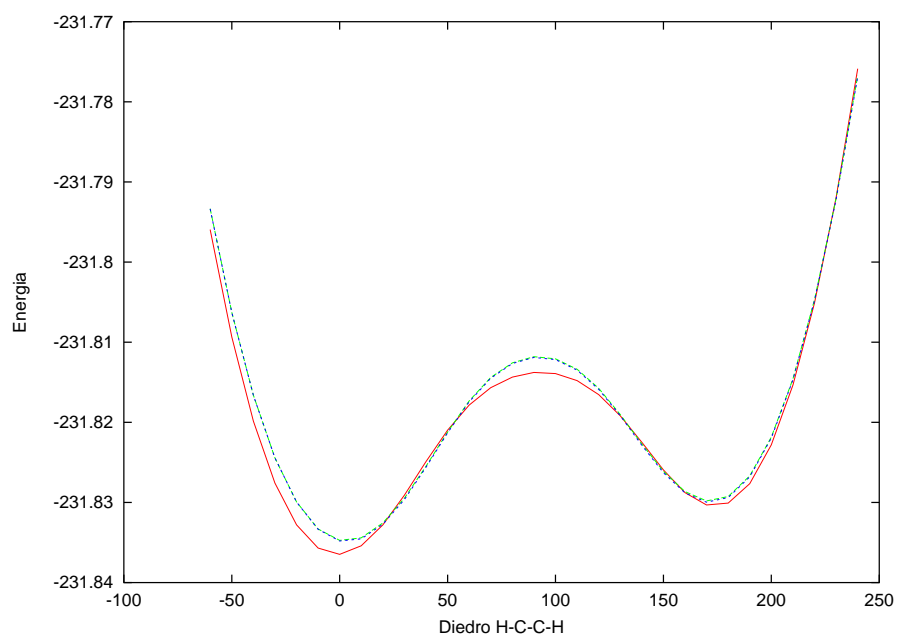


Figura 4.3.14: Esatriene - curva CASSCF (in rosso) con diedro C-C-C-C = 90° , e curve perturbative strongly (in verde) e partially (in blu), queste ultime traslate di 0.710535 e 0.710911 Hartree rispettivamente.

Il programma `dypc2` fornisce, nell'output, dettagli sul contributo (come norma della correzione al primo ordine alla funzione d'onda e come energia) sia per la correzione parzialmente contratta che per quella fortemente contratta. Nelle figure 4.3.15, 4.3.16, 4.3.17 e 4.3.18 sono mostrati rispettivamente gli andamenti, rispetto al diedro H-C-C-H, dei valori delle norme strongly e partially e delle correzioni alle energie strongly e partially, con diedro C-C-C-C fissato a 90° .

È possibile notare come il maggiore contributo alla correzione perturbativa venga portato principalmente da $V(0)$ e $V(0')$, denotando chiaramente come le doppie eccitazioni siano fondamentali per la descrizione della molecola.

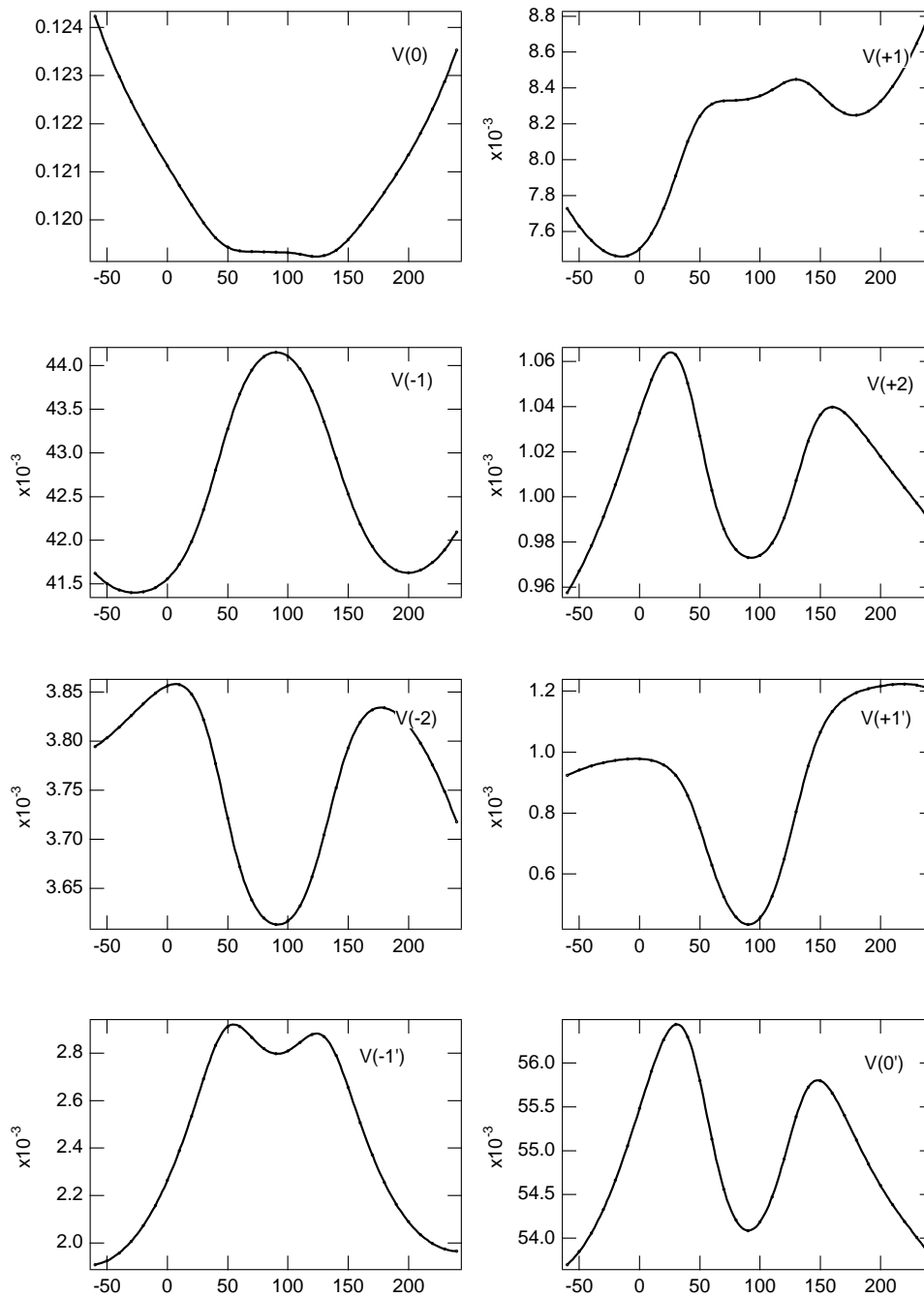


Figura 4.3.15: Esatriene - Norme per la correzione alla funzione d'onda. Trattazione strongly contracted.

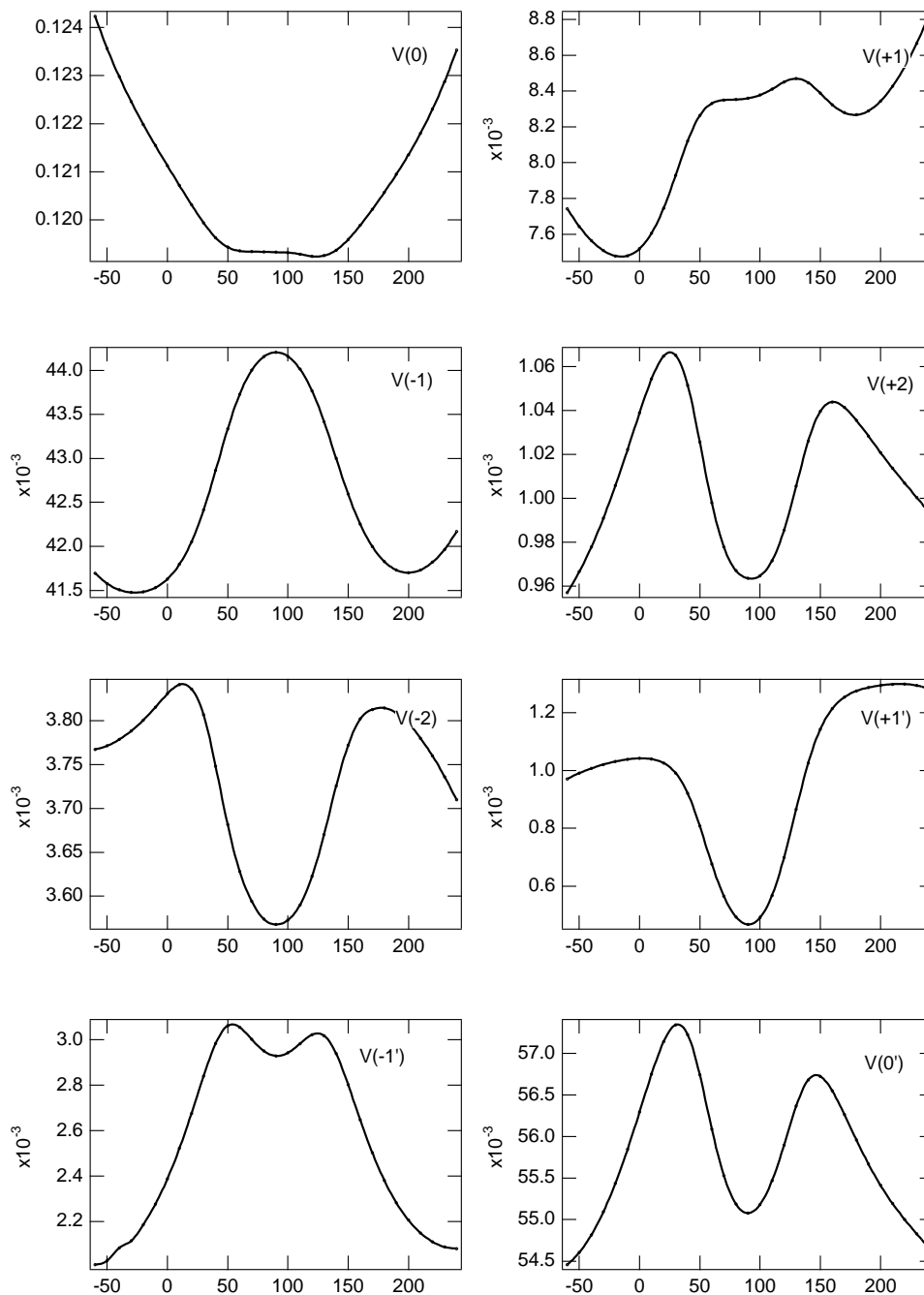


Figura 4.3.16: Esatriene - Norme per la correzione alla funzione d'onda. Trattazione partially contracted.

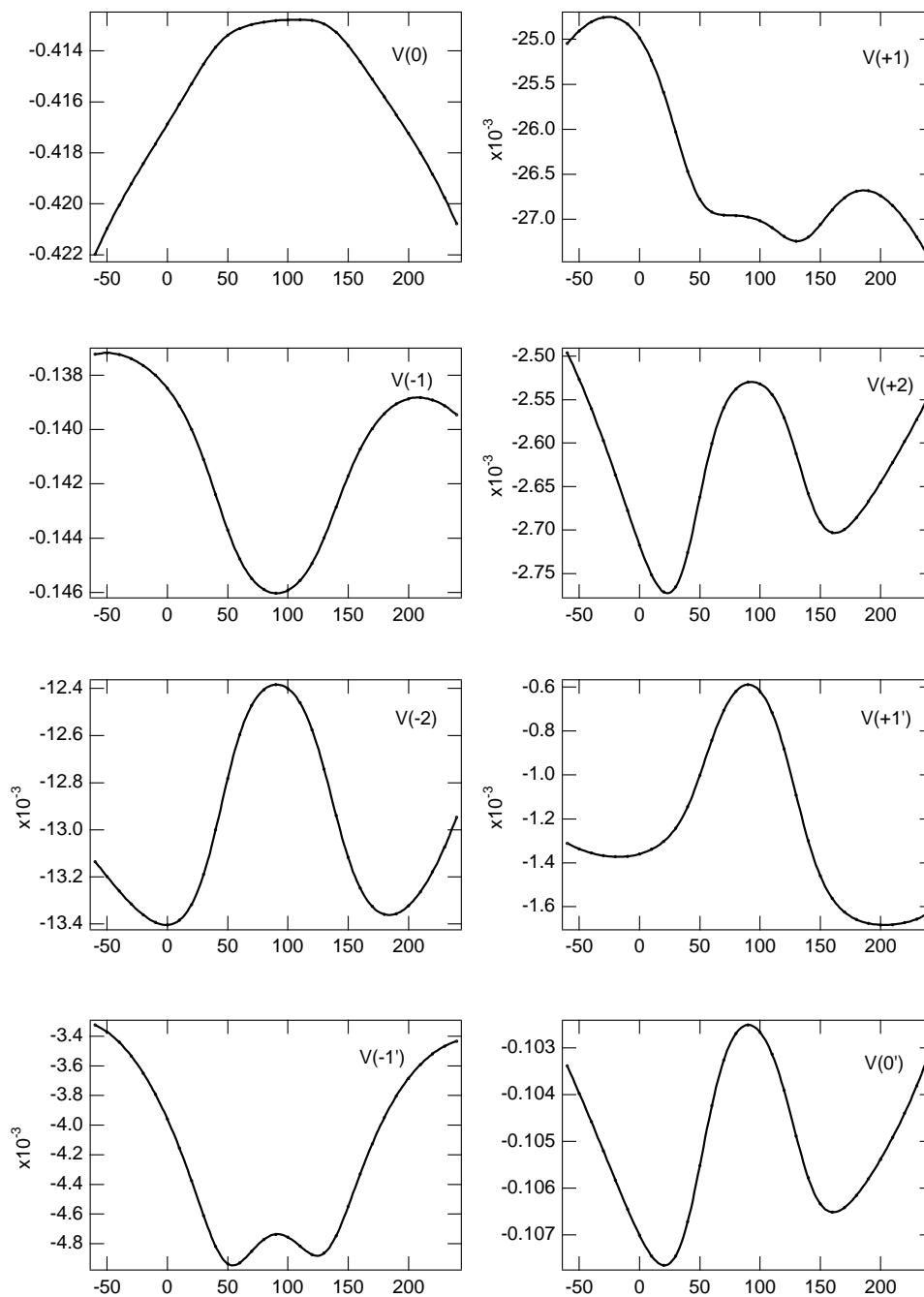


Figura 4.3.17: Esatriene - Contributi all'energia per l'applicazione strongly contracted. Valori in Hartree.

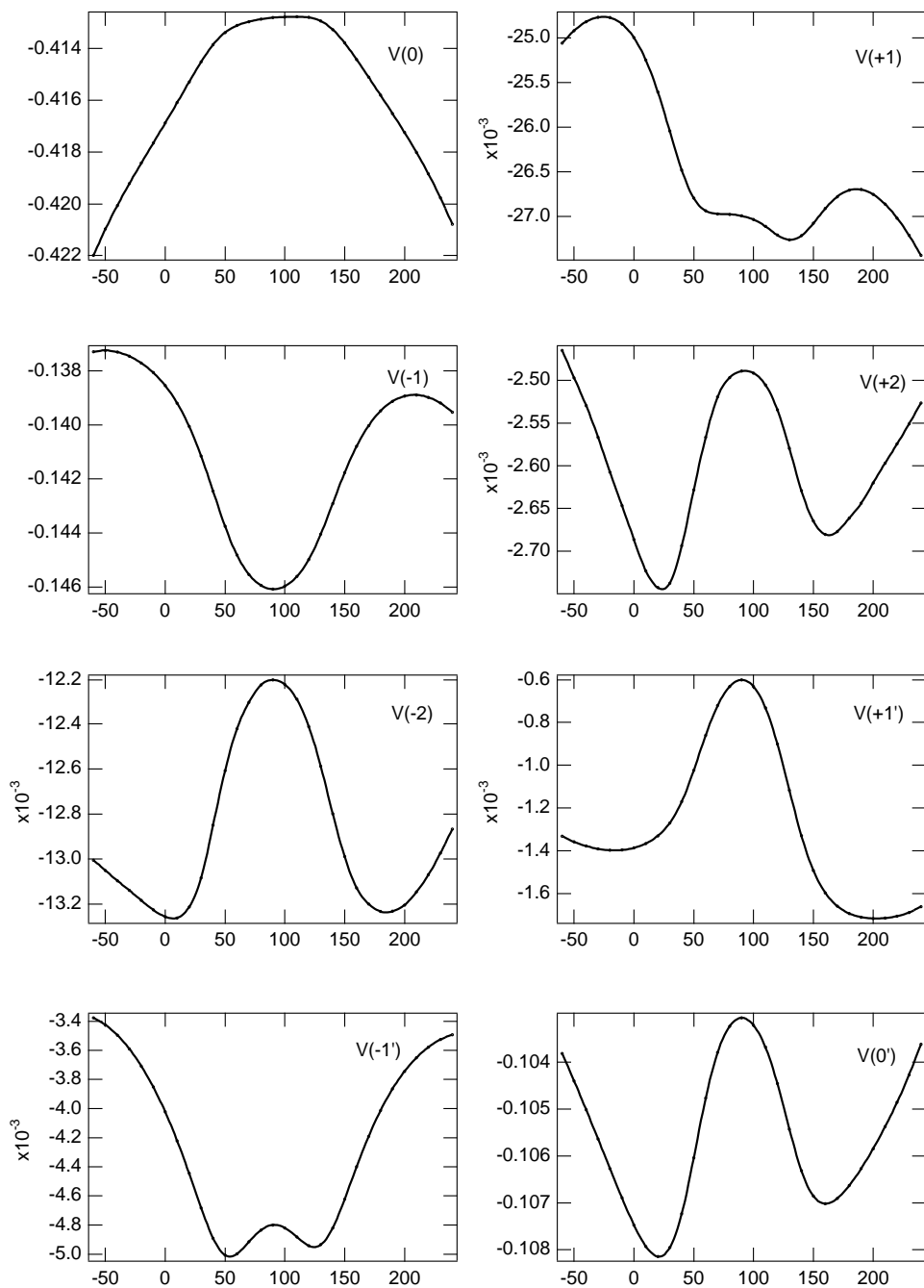


Figura 4.3.18: Esatriene - Contributi all'energia per l'applicazione partially contracted. Valori in Hartree.

Energie di eccitazione verticale

Sempre sulla molecola di esatriene si sono effettuati calcoli di valutazione dell'energia di eccitazione verticale sia sull'isomero cis che sull'isomero trans.

L'isomero cis, con simmetria C_{2v} , è stato ottimizzato con base 6-31G* a livello CAS. Lo spazio attivo è costituito dai 6 elettroni negli orbitali di natura π , orbitali appartenenti alle rappresentazioni B_1 e A_2 . La trattazione ha richiesto 92 configurazioni. Al termine della procedura CASSCF, i numeri di occupazione per lo stato fondamentale erano i seguenti

Simmetria B_1

1.937856768 1.862253783 0.085298882

Simmetria A_2

1.913147630 0.144502101 0.056940836

Alla medesima geometria è stato condotto successivamente il calcolo per lo stato eccitato $2A_1$. I numeri di occupazione risultano essere

Simmetria B_1

1.836468224 1.016224575 0.339483529

Simmetria A_2

1.661825866 1.015253102 0.130744704

È evidente la diversa distribuzione elettronica in questo stato eccitato. A questo livello, l'energia di transizione risulta essere di 5.71 eV. Il valore sperimentale è incerto, sebbene esistano alcuni riferimenti (Cfr. [44]) che forniscono un range da 4.57 a 5.04 eV. Applicando la trattazione perturbativa, il risultato non cambia notevolmente: l'approccio strongly contracted fornisce 5.69 eV, mentre il partially contracted 5.67 eV.

La medesima procedura è stata svolta per l'isomero trans, di simmetria C_{2h} , relativamente allo stato eccitato $2A_g$. Riferimenti esistenti forniscono valori approssimativi, che spaziano in un range da 4.26 fino anche a 6.45 eV (vedere [45], [46], [47]). Il calcolo è stato condotto su base 6-31G* con spazio CAS 6/6, ed il risultato ottenuto è 5.68 eV. A livello perturbativo, il risultato resta sostanzialmente invariato: 5.68 eV su strongly contracted e 5.67 eV su partially.

Al fine di valutare meglio questa transizione, si è fatto uso di uno spazio CAS espanso, ottenuto aggiungendo un orbitale virtuale per ogni simmetria. In seguito a tale variazione, per descrivere il sistema sono ora necessarie

600 configurazioni per entrambi gli isomeri, contro le 92 dello spazio CAS precedente.

La transizione per l'isomero cis fornisce, a livello CASSCF, 5.72 eV, e i valori ricavati dalla trattazione perturbativa sono 5.74 e 5.72 eV, rispettivamente per strongly e partially. L'isomero trans invece fornisce 5.69 eV, 5.73 e 5.70 rispettivamente per CASSCF, strongly e partially.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono eseguiti studi applicativi su sistemi di varia natura, sfruttando la teoria perturbativa multireference NEV-PT. Gli scopi prefissi sono stati raggiunti, ed in particolare si è dimostrata

- l'efficienza numerica della NEV-PT, che ottiene buoni risultati mantenendo una buona scalabilità, sia in termini di tempi macchina che in termini di risorse hardware, questo grazie alla necessità di effettuare operazioni numeriche impicanti esclusivamente lo spazio attivo, di dimensionalità normalmente ridotta rispetto a quella della base orbitalica totale.
- la solidità dell'algoritmo. In nessuno dei casi sottoposti ad analisi si sono incontrate difficoltà computazionali come divergenze o instabilità.
- l'applicabilità dell'algoritmo perturbativo sia allo stato fondamentale che agli stati eccitati. La descrizione di tali stati comporta errori simili, in modo tale da rendere accettabile il risultato finale per l'energia di transizione.
- l'utilizzo di un approccio strongly contracted fornisce valori di poco differenti da un'analoga trattazione partially contracted, con un costo computazionale alquanto minore.
- la risoluzione di molti problemi di tipo formale, quali la separabilità stretta (size consistence) e l'assenza di stati intrusi.

Bibliografia

- [1] Attila Szabo and Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill (1989).
- [2] L. Brillouin, *Actualités scientifiques et Industrielles* **71** (1933).
- [3] L. Brillouin, *Actualités scientifiques et Industrielles* **159** (1934).
- [4] Koopmans, *T. Physica* **1**, pp. 104 (1933).
- [5] C. Angeli, “Physical Interpretation of Koopmans’ Theorem: A Criticism of the Current Didactic Presentation”, *J. Chem. Edu.* **75**(11), pp. 1494 (1998).
- [6] B. Levy and G. Berthier, *Int. J. Quant. Chem.* **2**, pp. 307 (1968).
- [7] B. M. Brandow, *Rev. Mod. Phys.* **39**, pp. 771 (1967).
- [8] B. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, pp. 5745 (1973).
- [9] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, pp. 618 (1934).
- [10] J. P. Malrieu, Ph. Durand, and J. P. Daudey, *J. Phys. A* **18**, pp. 809 (1985).
- [11] R. Cimiraglia and M. Persico, *J. Comp. Chem.* **8**, pp. 39 (1987).
- [12] R. Cimiraglia, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, pp. 167 (1996).
- [13] C. Angeli, R. Cimiraglia, M. Persico, and A. Toniolo, *Theor. Chem. Acc.* **98**, pp. 57 (1997).
- [14] C. Angeli and M. Persico, *Theor. Chem. Acc.* **98**, pp. 117 (1997).
- [15] K. Andersson, P. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, pp. 5483 (1990).
- [16] K. Andersson, P. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, pp. 1218 (1992).

- [17] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J.-P. Malrieu, "Introduction of n -electron valence states for multireference perturbation theory", *J. Chem. Phys.* **114**(23), pp. 10252 (2001).
- [18] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **102**, pp. 4909 (1995).
- [19] T. Helgaker, H.J.Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A.A. Auer, K.L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E.K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K.V. Mikkelsen, P. Norman, M.J. Packer, T.B. Pedersen, T.A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S.P.A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P.R. Taylor, and O. Vahtras, "Dalton, a molecular electronic structure program, Release 1.2 (2001)", <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/>.
- [20] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, and Inc. Gaussian, "Gaussian 98 (Revision A.6)" (1998).
- [21] G.Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, pp. 123 (2000), <http://www.caos.kun.nl/schaft/molden/molden.html>.
- [22] Takagi K. and Oka T., *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, pp. 1174 (1963).
- [23] Christopher M. Hadad, James B. Foresman, and Kennet B. Wiberg, "Excited States of Carbonyl Compounds. 1. Formaldehyde and Acetaldehyde", *J. Phys. Chem.* **97**(17), pp. 4293–4312 (1993).
- [24] Michel R. J. Hachey, Pablo J. Bruna, and Friedrich Grein, "Spectroscopy of Formaldehyde. 1. Ab Initio Studies on Single Valence and Rydberg States of Planar H_2CO , with Emphasis on $^1(\pi, \pi^*)$ and $^1(\sigma, \pi^*)$ ", *J. Phys. Chem.* **99**(20), pp. 8050–8057 (1995).

- [25] A. K. Shah and D. C. Moule, *Spectrochim. Acta* **34A**, pp. 749 (1978).
- [26] Hariharan and Pople, *Mol. Phys.* **27**, pp. 209 (1974), Also see references therein.
- [27] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, pp. 1007 (1989).
- [28] C. F. Bender and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **55**, pp. 4798 (1971).
- [29] A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, pp. 5639 (1980).
- [30] W. O. George, B. F. Jones, Rh. Lewis, and J. M. Price, "Ab Initio computations on simple carbonyl compounds", *Journal of Molecular Structure* **550**(551), pp. 281–296 (2000).
- [31] R. Nelson and L. Pierce, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, pp. 118 (1986).
- [32] E. Blom and C. Altona, *Mol. Phys.* **31**, pp. 1377 (1976).
- [33] Steven R. Gwaltney and Rodney J. Bartlett, "An application of the equation-of-motion coupled cluster method to the excited states of formaldehyde, acetaldehyde and acetone", *Chemical Physics Letters* **241**, pp. 26–32 (1995).
- [34] D. W. Liao, A. M. Mebel, M. Hayashi, Y. J. Shiu, Y. T. Chen, and S. H. Lin, "Ab Initio study of the $n - \pi^*$ electronic transition in acetone: Symmetry-forbidden vibronic spectra", *J. Chem. Phys.* **111**(1), pp. 205–215 (1999).
- [35] J. Pliva, J. W. C. Johns, and L. Goodman, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, pp. 427 (1991).
- [36] Atsunari Hiraya and Kosuke Shobatake, "Direct absorption spectra of jet-cooled benzene in 130-260 nm", *J. Chem. Phys.* **94**(12), pp. 7700 (1991).
- [37] Anders Bernhardsson, Niclas Forsberg, Per-Åke Malmqvist, Björn O. Roos, and Luis Serrano-Andrés, "A theoretical study of the $^1B_{2u}$ and $^1B_{1u}$ vibronic bands in benzene", *J. Chem. Phys.* **112**(6), pp. 2798 (2000).
- [38] Johan Lorentzon, Per-Åke Malmqvist, Markus Fülcher, and Björn O. Roos, "A CASPT2 study of the valence and lowest Rydberg electronic states of benzene and phenol", *Theor. Chim. Acta* **91**, pp. 91 (1995).
- [39] D. W. J. Cruickshank and R. A. Sparks, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **258**, pp. 270 (1960).
- [40] R. H. Hubner, S. R. Mielczarek, and C. E. Kuyatt, *Chem. Phys. Lett.* **16**, pp. 464 (1972).

- [41] G. A. George and G. C. Morris, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, pp. 67 (1968).
- [42] J. W. McConey, S. Trajmar, K. F. Man, and J. M. Ratliff, *J. Phys. B* **25**, pp. 2197 (1992).
- [43] Alexander M. Mebel, Yit-Tsong Chen, and Sheng-Hsien Lin, "On the theoretical investigation of vibronic spectra of ethylene by ab initio calculations of the Franck-Condon factors", *J. Chem. Phys.* **105**(20), pp. 9007–9020 (1996).
- [44] Clemens Woywod, William C. Livingood, and John H. Frederick, "S₁-S₂ vibronic coupling in cis-1,3,5-hexatriene. Electronic structure calculations", *J. Chem. Phys.* **114**(4), pp. 1631–1644 (2001).
- [45] Peter Cronstrand, Ove Christiansen, Patrick Norman, and Hans Ågren, "Ab Initio modeling of excited state absorption of polyenes", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, pp. 2567–2575 (2001).
- [46] Clemens Woywod, William C. Livingood, and John H. Frederick, "S₁-S₂ vibronic coupling in trans-1,3,5-hexatriene. Electronic structure calculations", *J. Chem. Phys.* **112**(2), pp. 613–625 (2000).
- [47] W. J. Buma, B. E. Kohler, and K. Song, "Location of the 2u_{1g} state in hexatriene", *J. Chem. Phys.* **92**(7), pp. 4622–4623 (1990).
- [48] Kazunari Naka, Akihiro Morita, and Shigeki Kato, "Effect of solvent fluctuation on the electronic transitions of formaldehyde in aqueous solution", *J. Chem. Phys.* **110**(7), pp. 3484 (1999).
- [49] Kazunari Naka, Akihiro Morita, and Shigeki Kato, "Effect of solvent fluctuation on the electronic transitions of formaldehyde in aqueous solution", *J. Chem. Phys.* **110**(7), pp. 3484 (1999).
- [50] Ove Christiansen, John F. Stanton, and Jürgen Gauss, "A coupled cluster study of the 1¹A_{1g} and 1¹B_{2u} states of benzene", *J. Chem. Phys.* **108**(10), pp. 3987 (1998).
- [51] Ove Christiansen, Henrik Koch, Asger Halkier, Poul Jørgensen, Trygve Helgaker, and Alfredo Sánchez de Merás, "Large-scale calculations of excitation energies in coupled cluster theory: The singlet excited states of benzene", *J. Chem. Phys.* **105**(16), pp. 6921 (1996).
- [52] T. Hashimoto, H. Nakano, and K. Hirao, "Theoretical study of the valence $\pi \rightarrow \pi^*$ excited states of polyacenes: Benzene and naphthalene", *J. Chem. Phys.* **104**(16), pp. 6244 (1996).

- [53] Yoong-Kee Choe, Yoshihide Nakao, and Kimihiko Hirao, “Multireference Möller-Plesset method with a complete active space configuration interaction reference function”, *J. Chem. Phys.* **115**(2), pp. 621 (2001).
- [54] Celestino Angeli, Renzo Cimiraglia, and Jean-Paul Malrieu, “ n -electron valence state perturbation theory: a fast implementation of the strongly contracted variant”, *Chem. Phys. Letters* **350**, pp. 297 (2001).
- [55] Celestino Angeli, Renzo Cimiraglia, and Jean-Paul Malrieu, “ n -Electron Valence State Perturbation Theory. I. A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted variant”, in print.
- [56] Celestino Angeli, Renzo Cimiraglia, and Jean-Paul Malrieu, “ n -Electron Valence State Perturbation Theory. II. A spinless formulation and an efficient implementation of the partially contracted variant”, in print.
- [57] D. C. Rawlings and E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **98**, pp. 424 (1983).
- [58] H. Feschbach, *Ann. Phys (N.Y.)* , p. 357 (1958).
- [59] P. O. Lowdin, *J. Math. Phys.* **3**, pp. 1969 (1962).
- [60] A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **233**, pp. 597 (1995).
- [61] K. Wolinski and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **90**, pp. 3647 (1997).
- [62] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **190**, pp. 374 (1992).
- [63] R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **94**, pp. 5021 (1991).
- [64] R. B. Murphy and R. P. Messmer, *Chem. Phys. Lett.* **183**, pp. 443 (1991).
- [65] C. Angeli, R. Cimiraglia, and M. Persico, *Theor. Chem. Acc.* **100**, pp. 324 (1998).
- [66] C. Angeli and R. Cimiraglia, *Theor. Chem. Acc.* **105**, pp. 259 (2001).
- [67] C. Angeli and R. Cimiraglia, *Theor. Chem. Acc.* **107**, pp. 313 (2002).
- [68] R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.* **83**, pp. 1746 (1985).
- [69] Guido J. M. Dormans, Gerrit C. Groenenboom, and Henk M. Buck, “Dynamical calculations on the photoisomerization of small polyenes in a nonadiabatic formalism”, *J. Chem. Phys.* **86**(9), pp. 4895 (1987).
- [70] Massimo Olivucci, Fernando Bernardi, Paolo Celani, Ioannis Ragazos, and Michael A. Robb, “Excited-State Cis-Trans Isomerization of cis-Hexatriene. A CAS-SCF Computational Study”, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, pp. 1077 (1994).

- [71] Ruifeng Liu and Xuefeng Zhou, "Theoretical Study on the Structure and Vibrations of cis-1,3,5-Hexatriene", *J. Phys. Chem.* **97**, pp. 1850 (1993).
- [72] Francesco Zerbetto and Marek Z. Zgierski, "The Franck-Condon structure of the 1A \rightarrow 1B transition of cis- and trans-hexatriene: An ab initio modeling", *J. Chem. Phys.* **98**(6), pp. 4822 (1993).
- [73] Paolo Celani, Marco Garavelli, Stefano Ottani, Fernando Bernardi, Michael A. Robb, and Massimo Olivucci, "Molecular "Trigger" for Radiationless Deactivation of Photoexcited Conjugated Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.* **117**, pp. 11584 (1995).
- [74] Marco Garavelli, Fernando Bernardi, Paolo Celani, Michael A. Robb, and Massimo Olivucci, "Minimum energy paths in the excited and ground states of short protonated Schiff bases and of the analogous polyenes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **114**, pp. 109 (1998).
- [75] Robert J. Cave and Ernest R. Davidson, "Theoretical Investigation of Several Low-Lying States of trans,trans-1,3,5-Hexatriene", *J. Phys. Chem.* **92**, pp. 614 (1988).
- [76] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press (1989).