

Università di Torino

Corso di Studi in Chimica
Laurea Specialistica in Metodologie Chimiche Avanzate

A. A. 2006-2007

CHIMICA COMPUTAZIONALE

Appunti del corso

Bartolomeo Civalleri

Carla Roetti

Notazione

$\Psi(1, 2, \dots N)$	funzione d'onda multielettronica
$\Phi(1, 2, \dots N)$	determinante di Slater
$\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$	spin orbitale (funzione monoelettronica) $= \varphi_i(\mathbf{r})\sigma_i(\sigma)$
$\varphi(\mathbf{r})$	orbitale - metodo LCAO: $\sum_{\mu}^m c_{\mu,i} \chi_{\mu}(\mathbf{r})$
$\chi_{\mu}(\mathbf{r})$	funzione base atomica, "AO" : $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$
\mathbf{r}	vettore posizione dell'elettrone
\mathbf{R}	vettore posizione del nucleo
N	numero di elettroni - corrisponde al numero di spin orbitali occupati
M	numero di nuclei, di carica Z_A , nella posizione \mathbf{R}_A
m	numero di funzioni base
μ, ν, λ, ρ	indici correnti di funzioni base
i, j	indici correnti di orbitali occupati
a, b	indici correnti di spin orbitali occupati
r, s	indici correnti di orbitali virtuali
A, B	indici correnti di atomo

Riferimenti

Queste note richiamano gli argomenti svolti nel corso di Chimica Computazionale, fondamentale per la laurea specialistica in Metodologie Chimiche Avanzate presso la Università di Torino.

Testo di riferimento:

Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Chichester, 1999

Di interesse ai fini del corso sono i capitoli: 1, 2, 3, 4 (solo introduzione), 5 e 6.

Altri testi consultabili per approfondimenti sono:

- Cramer, C.J.; *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, 2002
- Levine, I.N.; *Quantum Chemistry*; Prentice Hall, NY, 2000, 5th edition
- Koch, W., Holthausen, M.C.; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- Szabo, A., Ostlund, N.S.; *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan, NY, 1982
- Grant, G.H., Richards, W.G.; *Computational Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1995

Un utile e completo riferimento è rappresentato da:

AA.VV., *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer, P.v.R.; Allinger, N.L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P.A.; Schaefer III, H.F.; Schreiner, P.R. (eds.); Wiley, Chichester, 1998

Di interesse ai fini del corso sono i capitoli:

- Schlegel, H.B.; *Geometry Optimization*, vol. A, pp. 1136-1142
- Allinger, N.L.; *Force Fields: A Brief Introduction*, vol. A, pp. 1013-1015
- Maple, J.R.; *Force Fields: A General Discussion*, vol. A, pp. 1015-1025
- Gill, P.W.M.; *Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-consistent Field*, vol. A, pp. 678-689

Infine, un testo che rappresenta uno strumento teorico-pratico per l'uso di Gaussian nel trattare problemi di interesse chimico è:

Foresman, J.B, Frisch, AE.; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian inc., NY, 1996, 2nd edition

Contents

1	Introduzione	7
2	Ottimizzazione di geometrie molecolari	9
	B. Civalleri - November 19, 2007	
2.1	Superficie di energia potenziale	9
2.2	Strutture molecolari	10
2.3	Ottimizzazione di geometria	11
2.4	Metodi per la ricerca di minimi locali	13
2.5	Il problema del minimo globale	18
2.6	Caratterizzazione della PES	19
2.7	Calcolo delle frequenze vibrazionali	19
3	Metodi della Meccanica Molecolare	
	B. Civalleri	
	November 19, 2007	23
3.1	Definizione di campo di forza e concetto di trasferibilità . . .	23
3.2	Forma matematica di un campo di forza	24
3.3	Origine e classificazione dei campi di forza	30
3.4	Elenco dei campi di forza	31
3.5	Applicazioni della meccanica molecolare	32
3.6	Vantaggi e limitazioni	33
4	Metodi quantistici per il calcolo delle proprietà elettroniche di sistemi molecolari	38
4.1	L'approssimazione "classica" ai problemi di chimica quantistica	40
4.2	Postulati della meccanica quantistica	41
4.3	Stati stazionari	43
4.4	Approssimazione di Born-Oppenheimer	44
4.5	Unità atomiche	46

4.6	Metodi approssimati di soluzione dell'equazione di Schrödinger	47
	Il metodo variazionale	47
	Il metodo variazionale lineare	48
	Il metodo delle perturbazioni	49
4.7	Il metodo Hartree-Fock	59
4.8	Principio di antisimmetria	60
4.9	Autofunzioni degli operatori di spin \hat{S}_z e \hat{S}^2	61
4.10	Teorema di Koopman	67
4.11	L'approssimazione del set base - Il metodo LCAO-MO	68
4.12	Hamiltoniano e operatori di simmetria	73
4.13	Definizione del set base	75
4.14	ECP - Effective Core Pseudopotential	79
4.15	Basis Set Superposition Error	79
4.16	Osservabili monoelettroniche	81
	Densità elettronica ♠	82
	Potenziale elettrostatico ♠	83
	Multipoli ♠	84
	Momento di dipolo ♠	84
4.17	Analisi della funzione d'onda ♠	85
	Analisi di popolazione basata sulle funzioni base ♠	85
	Analisi di popolazione basata sul potenziale elettrostatico ♠	86
	Analisi di popolazione basata sulla densità elettronica ♠	87
4.18	Localizzazione di Orbitali Molecolari ♠	88
4.19	La correlazione elettronica	92
	CI - Interazione di configurazioni ♠	93
	Metodi Coupled Cluster ♠	96
	Teoria delle perturbazioni di Møller Plesset - MP ♠	98
4.20	DFT - Density Functional Theory	101
4.21	Metodi Semiempirici	113
	I metodi Neglect of Differential Overlap - NDO	117
4.21.1	Metodi non SCF	118
	Metodi non SCF	118

A Derivazione delle equazioni di Hartree-Fock 120

Chapter 1

Introduzione

“Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered profoundly irrational and contrary to the spirit of chemistry. If mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry-an aberration which is happily almost impossible - it would occasion a rapid and widespread degeneration of that science.”

A. Comte (1798-1857)

Philosophie positive, 1830

“Experiments are the only means of knowledge at our disposal. The rest is poetry, imagination.”

M. Planck (1858-1947)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

E. Schrödinger (1887-1960)

Ann. Phys. **79**, 361 (1926)

“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.”

P.A.M. Dirac (1902-1984)

Proc. Roy. Soc. (London) **123**, 714 (1929)

Nel 1933 il premio Nobel viene assegnato a Dirac e Schrödinger.

La formulazione di modelli quantitativi che abbiano capacità di previsione è una parte integrante della chimica, come di tutte le scienze fisiche. La diffusione di calcolatori di grande potenza e di facile accesso, ha permesso l'utilizzo di modelli che richiedono tecniche numeriche per la loro applicazione.

La elaborazione di un modello segue uno schema del tipo:

1. serie di osservazioni sperimentali;
2. elaborazione di un modello di interpretazione;
3. progetto di un nuovo esperimento, di cui si prevedono i risultati in base al modello;
4. verifica: i risultati previsti dal modello sono confermati? Due possibilità:
 - **SI** il modello viene usato per previsioni;
 - **NO** si ritorna al punto 1), con nuove osservazioni sperimentali.

I modelli possono essere suddivisi in modelli *deboli* e modelli *forti*.

Modelli deboli	Modelli forti
- molte ipotesi preliminari	- pochissime ipotesi preliminari
- moltissimi parametri, ricavati da dati sperimentali	- nessun parametro derivato da dati sperimentali
- uso e interpretazione dei risultati non richiedono la conoscenza approfondita del modello	- uso ed interpretazioni dei risultati richiedono la conoscenza dei fondamenti teorici del modello
- permettono previsioni all'interno delle classi di sistemi usati per la parametrizzazione	- permettono previsioni di proprietà di sistemi nuovi
- Esempio: Meccanica Molecolare	- Esempio: Meccanica Quantistica

La possibilità di utilizzo di un modello da parte dei ricercatori chimici non coinvolti nella sua elaborazione, richiede la disponibilità di un software affidabile, per la cui messa a punto è richiesta la collaborazione di più competenze:

metodo teorico	chimico + fisico
algoritmi	chimico + matematico
programmazione	chimico + informatico
analisi risultati	chimico + grafico

In particolare il software grafico permette una analisi delle proprietà dei sistemi non ottenibile con tabelle di valori numerici.

Chapter 2

Ottimizzazione di geometrie molecolari

B. Civalleri - November 19, 2007

2.1 Superficie di energia potenziale

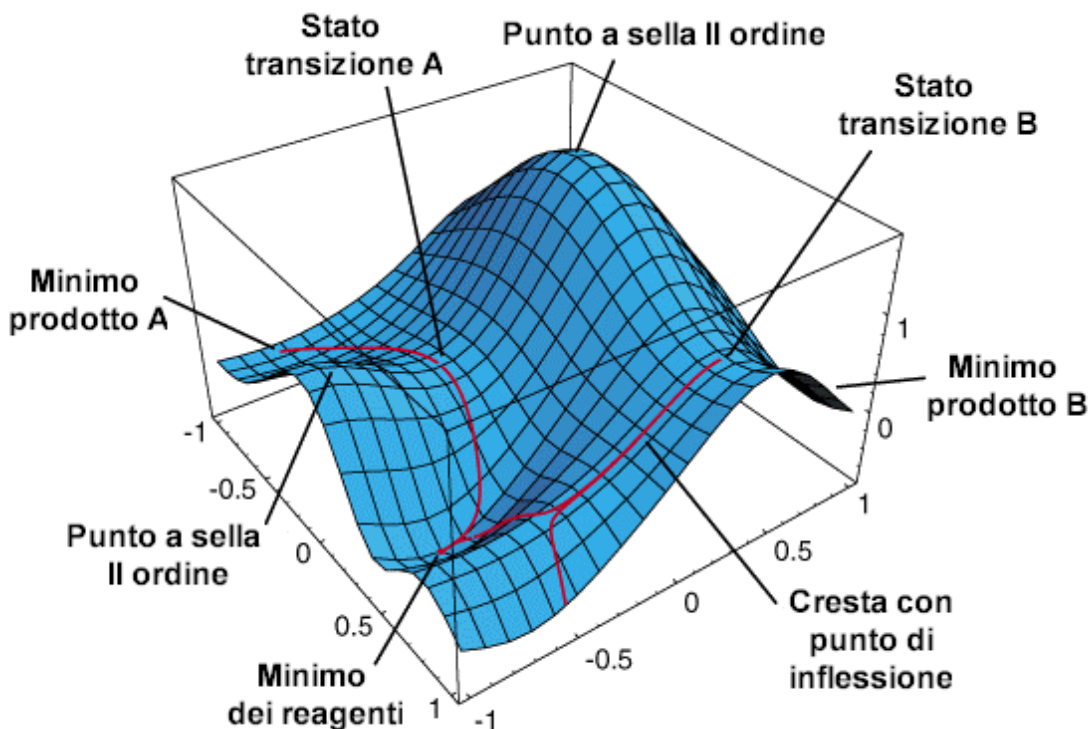
La **superficie di energia potenziale (PES)** descrive l'energia di una molecola in funzione della posizione dei nuclei:

$$E_{PES} = E(\mathbf{X}), \mathbf{X} \equiv (x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_N, y_N, z_N) \quad (2.1)$$

dove x_i , y_i e z_i sono le *coordinate cartesiane* dell' i -esimo atomo. Il concetto di superficie di energia potenziale si origina in modo naturale dall'approssimazione di Born-Oppenheimer che separa il moto degli elettroni da quello dei nuclei. All'interno di questa approssimazione, una superficie di energia potenziale si ottiene calcolando l'energia della molecola per una serie di posizioni nucleari fissate. L'energia può essere ottenuta indifferentemente con metodi classici o quantistici e questo è solitamente abbastanza soddisfacente per la maggior parte delle molecole nel loro stato fondamentale.

La PES è un'ipersuperficie con $3N-6$ dimensioni, dove N è il numero di atomi nella molecola. Nell'espressione (2.1), l'insieme di coordinate \mathbf{X} si riferisce ad un'origine arbitraria. Se si fissa l'origine, ad esempio nel centro di massa, si rimuovono tre dimensioni corrispondenti ai gradi di libertà traslazionali. Altre tre dimensioni, associate con i gradi di libertà rotazionali, si possono eliminare allineando i momenti di inerzia principali della molecola con gli assi x , y e z . Un diverso modo di immaginare la PES è di considerarla dipendente dalle *coordinate interne*, cioè funzione di distanze di legame, angoli di legame e angoli diedri. La scelta del sistema di coordinate determina la forma della superficie, anche se rimane una corrispondenza uno-a-uno tra i diversi sistemi di coordinate.

Figure 2.1: Modello di superficie di energia potenziale con indicati i minimi, le strutture di transizione, i punti di sella del secondo ordine e i cammini di reazione.



Dato che le molecole possono contenere molti atomi e la struttura molecolare è descritta da molte coordinate, è difficile calcolare o rappresentare l'intera superficie di energia potenziale. Una superficie di energia potenziale bi-dimensionale semplificata può essere visualizzata come un paesaggio montagnoso con le valli che rappresentano reagenti, intermedi e prodotti, mentre gli stati di transizione corrispondono ai passi che collegano le valli. La Figura 2.1 mostra una semplice superficie di energia potenziale bi-dimensionale e ne illustra alcune delle sue caratteristiche.

2.2 Strutture molecolari

Attraverso il concetto di superficie di energia potenziale è possibile discutere di strutture molecolari. La **geometria di equilibrio** di una molecola corrisponde ad un minimo sulla superficie di energia potenziale. Ci possono essere diversi minimi, che rappresentano differenti conformeri e isomeri di una molecola, oppure reagenti, intermedi e prodotti di una reazione chimica. Se la valle è profonda e con fianchi ripidi allora la struttura molecolare è abbastanza

rigida e ben definita. Invece, se la valle è ampia o poco profonda, la molecola è flessibile e il concetto di struttura molecolare è mal definito.

Una reazione può essere rappresentata come uno spostamento dalla valle dei reagenti alla valle dei prodotti. A seconda della natura dei reagenti e dei prodotti, la reazione può essere un semplice cambio conformazionale, una isomerizzazione, una reazione unimolecolare o una reazione bimolecolare. Un percorso specifico attraverso la superficie di energia potenziale descrive il meccanismo di reazione. Lo **stato di transizione** è il punto più alto sul quel particolare cammino di reazione che richiede l'energia minore per andare dai reagenti ai prodotti. La sua energia, struttura e le corrispondenti frequenze vibrazionali possono essere usate per predire le velocità di reazione attraverso la teoria dello stato di transizione. Sia le strutture di minimo che di transizione possono essere identificate attraverso un'ottimizzazione di geometria. Metodi efficienti sono anche a disposizione per seguire i cammini di reazione una volta che la struttura dello stato di transizione è stata identificata.

2.3 Ottimizzazione di geometria

L'ottimizzazione di geometria è il processo di ricerca delle geometrie di equilibrio e degli stati di transizione sulla superficie di energia potenziale. Poiché anche per molecole piccole è difficile ottenere forme funzionali che descrivano accuratamente le superfici di energia potenziale, la maggior parte dei metodi di ottimizzazione di geometria ricercano direttamente le strutture di equilibrio e di transizione senza costruire l'intera superficie di energia potenziale. Metodi efficienti di ottimizzazione di geometria fanno uso delle derivate prime delle superfici di energia potenziale rispetto ai parametri geometrici. Queste derivate possono essere ottenute analiticamente, quando è possibile darne una forma matematica chiusa, oppure si possono calcolare numericamente. In alcuni algoritmi di ottimizzazione, possono anche essere utilizzate le derivate seconde della PES.

Le derivate prime della superficie di energia potenziale vengono anche chiamate *gradienti*. In meccanica classica, le derivate prime cambiate di segno corrispondono alle forze che agiscono sugli atomi in una molecola, $-dV_x/dx = F_x$. Quindi, i punti della superficie di energia potenziale dove i gradienti, o le forze, sono nulli sono detti **punti stazionari**. Nell'analisi topologica della superficie di energia potenziale, questi punti sono indicati come punti critici e la loro la caratterizzazione viene effettuata attraverso il calcolo delle derivate seconde.

La matrice delle derivate seconde della superficie dell'energia potenziale è chiamata la *matrice Hessiana*. In particolare, il numero di autovalori negativi della matrice Hessiana in un punto critico è noto come l'indice del punto critico. Un punto critico di indice 0 è un minimo mentre un punto critico di indice 1 corrisponde ad una struttura di transizione.

Perché un punto sulla superficie di energia sia un minimo, deve soddisfare due condizioni:

1. le derivate prime, o equivalentemente il gradiente o le forze, devono essere nulle (cioè deve essere un punto critico o stazionario). Se le derivate prime non sono nulle deve esserci un punto vicino con energia minore.
2. la matrice delle derivate seconde o Hessiana deve essere positiva (cioè di indice 0). In altre parole, tutti gli autovalori della matrice Hessiana devono essere positivi.

Occorre notare che tutte le traslazioni e rotazioni della molecola e qualsiasi ridondanza nelle coordinate interne deve essere rimossa prima di ricavare gli autovalori della matrice Hessiana. Se uno o più autovalori sono negativi, allora la superficie di potenziale è un massimo lungo queste direzioni e il punto non è un minimo, ma un punto di sella. In Figura 1 sono indicati alcuni punti di minimo.

Perché un punto critico sia una struttura di transizione:

1. le derivate prime devono essere nulle e l'energia deve essere un massimo lungo il cammino di reazione che connette reagenti e prodotti,
2. inoltre, deve anche essere un minimo in tutte le direzioni perpendicolari al cammino di reazione.

Quindi, una struttura di transizione è un punto critico di indice 1, cioè uno degli autovalori della matrice Hessiana deve essere negativo e tutti gli altri autovalori devono essere positivi. L'autovettore della matrice Hessiana corrispondente all'autovalore negativo rappresenta uno spostamento lungo il cammino di reazione ed è indicato come il *vettore di transizione*. Una struttura di transizione si chiama anche punto a sella del primo ordine. Un punto a sella di ordine n possiede n autovalori negativi. Questo corrisponde a un punto che è un massimo in n direzioni e quindi non rappresenta una struttura di transizione. Nella Figura 2.1 sono mostrate strutture di transizione e punti a sella del secondo ordine (massimi).

2.4 Metodi per la ricerca di minimi locali

Individuare una struttura di equilibrio (minimo) coinvolge un'ottimizzazione senza vincoli della superficie di energia potenziale e, in questo caso specifico, si può anche parlare di minimizzazione della geometria. Gli algoritmi per la minimizzazione di funzioni non lineari a molte variabili possono essere raggruppati in tre grandi categorie:

1. metodi che usano solo l'energia (es. ricerca monovariata, metodo del semplice);
2. metodi che usano i gradienti (es. gradienti coniugati, quasi-Newton,)
3. algoritmi che richiedono le derivate seconde (es. Newton o Newton-Raphson)

I metodi basati sull'energia sono quelli di applicabilità più generale, ma sono i più lenti a convergere. I metodi che usano le derivate seconde convergono molto velocemente, ma le derivate seconde analitiche sono disponibili solo per un numero limitato di metodi di calcolo teorici e sono decisamente più costosi del calcolo dei gradienti. Gli algoritmi basati sul gradiente sono i metodi di elezione per molti livelli di teoria. Se le derivate prime analitiche non sono disponibili, è di solito più conveniente calcolarle numericamente piuttosto che usare i metodi di ottimizzazione basati sull'energia. Diversi algoritmi sono stati sviluppati per l'ottimizzazione di geometria e i più usati sono i metodi cosiddetti quasi-Newton.

Nei metodi Newton o quasi-Newton, la superficie di energia potenziale viene approssimata usando una funzione quadratica:

$$E(\mathbf{x}) = E_0 + \mathbf{g}_0^t \Delta \mathbf{x} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{H} \Delta \mathbf{x} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) = \mathbf{g}_0 + \mathbf{H} \Delta \mathbf{x} \quad (2.3)$$

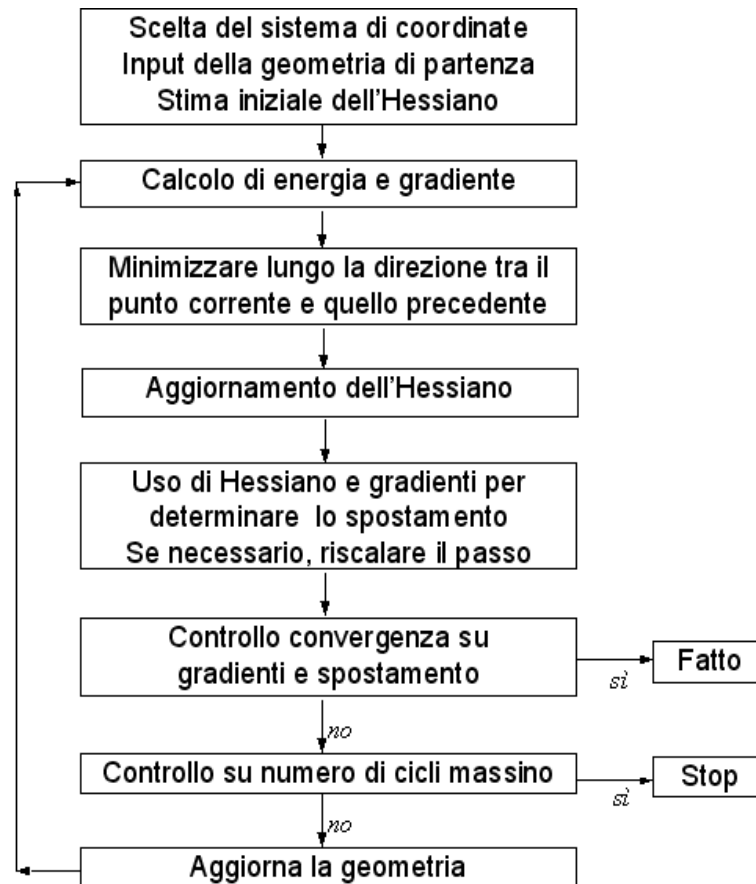
dove $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ è il vettore spostamento, \mathbf{g} è il gradiente (derivata prima), e \mathbf{H} è la matrice Hessiana (derivata seconda). Nel minimo, il gradiente è nullo e lo spostamento (passo) verso il minimo può essere ottenuto risolvendo un insieme di equazioni lineari:

$$\begin{aligned} \mathbf{g}(\mathbf{x}) &= \mathbf{g}_0 + \mathbf{H} \Delta \mathbf{x} = 0 \\ \Delta \mathbf{x} &= -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{g}_0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Questo è il passo di Newton ed è alla base di molti dei metodi di ottimizzazione che usano il gradiente. Il diagramma di flusso di un tipico metodo di ottimizzazione quasi-Newton è mostrato nella Figura 2.2.

L'efficienza di un metodo di tipo quasi-Newton dipende da sei fattori:

Figure 2.2: Diagramma di flusso per un algoritmo di ottimizzazione di tipo quasi-Newton.



- a) la geometria iniziale
- b) il sistema di coordinate
- c) la stima iniziale (guess) per la matrice Hessiana
- d) la ricerca lineare
- e) il metodo per l'aggiornamento della matrice Hessiana
- f) il controllo della lunghezza del passo

Questi fattori verranno discussi nei paragrafi successivi.

Geometria iniziale

Ovviamente, più la geometria iniziale è vicina a quella ottimizzata finale, minore sarà il numero di passi di ottimizzazione necessari. Nei calcoli di struttura

elettronica con metodi quantistici, buone geometrie iniziali possono essere ottenute da programmi di grafica molecolare e programmi di simulazione molecolare, da calcoli di meccanica molecolare o da calcoli a un livello di teoria meno accurato. Per le molecole con più di un minimo, la struttura iniziale dovrebbe essere vicina a quella del minimo locale desiderato. Trovare il minimo globale è un problema molto più difficile da affrontare ed esula dallo scopo di queste note. Alcuni riferimenti sono riportati al fondo.

Sistema di coordinate

Il sistema di coordinate usato durante l'ottimizzazione può avere un effetto molto grande sulla velocità di convergenza dell'ottimizzazione di geometria. Le coordinate cartesiane sono le più semplici e forniscono una rappresentazione non ambigua per qualsiasi struttura. Comunque, esse sono fortemente accoppiate; per esempio, per cambiare la lunghezza di un legame bisogna modificare la coordinate x , y e z di due o più atomi. Un'alternativa è di usare coordinate interne, come lunghezze di legame, angoli di legame, angoli diedri, ecc. Per molecole acicliche, è facile costruire un sistema di coordinate interne non ridondanti, cioè che contenga solo $3N-6$ coordinate interne per gli N atomi della molecola. Per una molecola ciclica, un sistema di coordinate che contenga tutti i legami e gli angoli avrebbe più delle $3N-6$ coordinate richieste. Per esempio, un anello a sei ha 6 legami, 6 angoli di legame, e 6 angoli diedri, per un totale di 18 coordinate, mentre ci sono solo 12 gradi di libertà interni non ridondanti. Per sistemi molecolari, le ottimizzazioni in *coordinate interne ridondanti*, cioè usando un insieme di coordinate interne in numero maggiore rispetto ai $3N-6$ gradi di libertà, sembrano richiedere decisamente meno passi che le coordinate interne non ridondanti o le coordinate cartesiane. Ad esempio, partendo dalla stessa geometria iniziale e usando lo stesso metodo di calcolo, l'ottimizzazione del biciclo[2.2.2]ottano in coordinate cartesiane richiede 13 cicli per arrivare a convergenza, mentre ne occorrono 12 in coordinate interne e solo 8 in coordinate ridondanti.

Stima iniziale della matrice Hessiana

Anche la stima iniziale della matrice Hessiana influenzerà la velocità di convergenza. Più la stima è prossima all'Hessiana corretta, più veloce sarà la convergenza. Le coordinate cartesiane molecolari hanno accoppiamenti anarmonici forti tra di loro e l'Hessiana ha quindi molti elementi extra-diagonali. Comunque, se è disponibile una buona stima dell'Hessiana, la velocità di convergenza dell'ottimizzazione, anche in coordinate cartesiane, può essere ab-

bastanza soddisfacente. In coordinate interne ridondanti, l'accoppiamento è minore e l'Hessiana è quasi diagonale. Per molecole cicliche, le coordinate interne non ridondanti (es. coordinate che non includono legami di chiusura dell'anello) sono anche fortemente accoppiate, ma nel caso di coordinate interne ridondanti l'accoppiamento è più piccolo e l'Hessiana può essere quasi diagonale. La stima iniziale empirica di una matrice Hessiana diagonale può essere abbastanza soddisfacente nel caso di coordinate ridondanti e può essere facilmente trasformata in altri sistemi di coordinate. Nel caso di metodi *ab initio* quantistici, la matrice Hessiana iniziale può anche essere ottenuta da calcoli di meccanica molecolare o semiempirici. Una stima iniziale molto buona per metodi di calcolo di alto livello è quella di usare la matrice Hessiana ricavata o da un'ottimizzazione precedente oppure da un calcolo di frequenze effettuato ad un livello di teoria meno accurato. Alcune ottimizzazioni di particolare difficoltà possono richiedere una matrice Hessiana iniziale molto accurata. In questi casi, la si può ottenere calcolandola numericamente o analiticamente allo stesso livello di calcolo usato poi per l'ottimizzazione.

Fattori legati all'algoritmo di ottimizzazione

Come illustrato in Figura 2.2, il ciclo principale di un'ottimizzazione di geometria con un metodo di tipo quasi-Newton consiste di cinque parti:

- (i) calcolo dell'energia e del gradiente
- (ii) una ricerca lineare
- (iii) aggiornamento della matrice Hessiana
- (iv) valutazione e controllo del cambiamento della geometria (passo di Newton)
- (v) test di convergenza.

Nel seguito considereremo, brevemente, i punti (ii)-(v).

La ricerca lineare consiste in una minimizzazione mono-dimensionale lungo la linea che congiunge il punto (geometria) corrente e quello precedente. Questa minimizzazione può migliorare l'ottimizzazione perché tiene conto della natura non quadratica della superficie di energia potenziale. Una ricerca lineare accurata può richiedere calcoli aggiuntivi, ma si può effettuare una ricerca approssimata senza la necessità di ulteriori calcoli di energia e gradiente. Si può ad esempio fare un best fit dell'energia e della direzione del gradiente nel punto corrente e in quello precedente con un polinomio cubico o quartico e poi il minimo viene ricercato usando il polinomio così ottenuto. Il secondo passaggio nell'ottimizzazione quasi-Newton è l'aggiornamento della matrice Hessiana,

da \mathbf{H}^{old} a \mathbf{H}^{new} . Quello che si cerca di fare, all'interno dell'approssimazione quadratica espressa dall'equazione (2.2), è di adattare il gradiente \mathbf{g}_i del punto corrente \mathbf{x}_i e il gradiente \mathbf{g}_{i-1} del punto precedente. Questo requisito conduce a:

$$\mathbf{H}^{new} \Delta \mathbf{x} = \Delta \mathbf{g}$$

Ci sono numerosi metodi per aggiornare la matrice Hessiana da \mathbf{H}^{old} a \mathbf{H}^{new} ; alcuni esempi di questi metodi sono: il Murtagh-Sargent, il Powell simmetrico, il Davidson-Fletcher-Powell (DFP) e il Broyden-Fletcher-Goldfrab-Shanno (BFGS). Quest'ultimo è generalmente considerato il metodo migliore nel caso di minimizzazioni della geometria, e si può scrivere come:

$$\mathbf{H}^{new} = \mathbf{H}^{old} + \Delta \mathbf{g} \Delta \mathbf{g}^t / \Delta \mathbf{x}^t \Delta \mathbf{g} - \mathbf{H}^{old} \Delta \mathbf{x} \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{H}^{old} / \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{H}^{old} \Delta \mathbf{x}$$

Questo tipo di aggiornamento è simmetrico e positivo e minimizza la norma del cambiamento della matrice Hessiana. Sono anche disponibili formule analoghe per l'aggiornamento della matrice Hessiana inversa. I metodi di ottimizzazione della geometria di tipo quasi-Newton, e gli approcci ad essi legati, sono adatti per la ricerca di minimi di molecole di dimensioni medio-piccole. Per casi difficili, l'Hessiana può essere ricalcolata o dopo alcuni passi oppure ad ogni passo, piuttosto che fare l'aggiornamento. Quest'ultimo caso è equivalente all'algoritmo di Newton o di Newton-Raphson.

Una volta che l'Hessiana sia stata aggiornata, si effettua, sulla superficie quadratica modello, un passo di Newton come dato dall'equazione (2.4). Perché questo passo venga effettuato nella direzione che scende verso il minimo, l'Hessiana deve essere positiva, cioè tutti gli autovalori devono essere positivi. Il carattere positivo può essere controllato ed eventualmente forzato, ad esempio diagonalizzando la matrice Hessiana e poi cambiando di segno gli autovalori negativi.

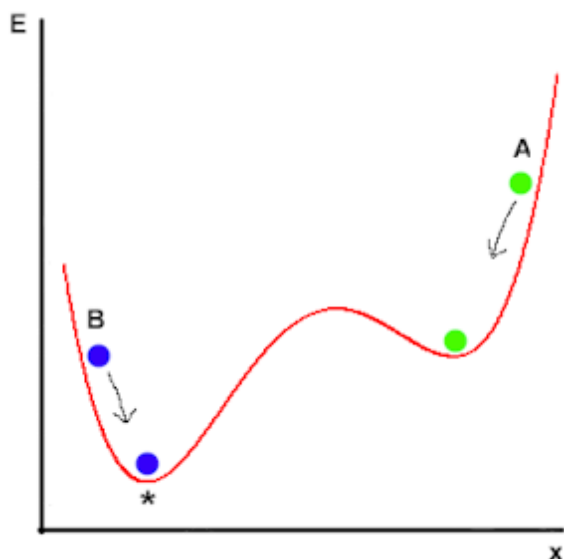
Se la struttura è lontana dal minimo (es. i gradienti sono ancora grandi) oppure se la superficie di energia potenziale è molto piatta (uno o più autovalori dell'Hessiana piccoli), allora un semplice passo di Newton può essere troppo lungo e portare la molecola in una regione dove il modello quadratico non è più valido. In questi casi, è opportuno effettuare un passo più corto. Ad esempio, si può limitare la lunghezza del passo in modo da non superare un valore τ ritenuto affidabile (trust radius). Alla fine di ogni passo di ottimizzazione c'è un test per controllare la convergenza. Il controllo della differenza di energia tra un passo e il successivo non è molto efficace perché l'energia cambia poco vicino al minimo. L'esame del gradiente (grandezza, RMS, e/o valore della componente massima) è un test più affidabile per la convergenza. Può anche

essere necessario un controllo sul cambiamento di geometria previsto (spostamenti), dato che per superfici abbastanza piatte gli spostamenti possono essere ancora grandi anche se il gradiente è già piccolo.

2.5 Il problema del minimo globale

Quando si minimizza la geometria, data una struttura di partenza, è possibile localizzare solo il minimo più vicino che di solito è un minimo locale. Per una PES monodimensionale con due minimi, come riportato nella Figura 3, vediamo che se partiamo dal punto A i metodi basati sul gradiente ci porteranno nel minimo più vicino, un minimo locale, mentre partendo dal punto indicato con B arriveremo nel minimo globale (asterisco). È chiaro che per i casi

Figure 2.3: Superficie di energia potenziale monodimensionale con due minimi



multi-dimensionali come quelli tipici di una molecola relativamente piccola, la superficie di energia potenziale sarà estremamente complessa e la sua esplorazione difficoltosa. La localizzazione dei diversi minimi sulla PES è anche detta ricerca conformazionale. Ad esempio, per la molecola di cicloeptadecano sono state identificate 262 diverse conformazioni che differiscono di solo 3 kcal/mol rispetto al minimo globale. Sono stati proposti diversi metodi per esplorare ampie porzioni della PES in modo da aumentare la probabilità di localizzare il minimo assoluto o almeno i minimi più rilevanti. Tali metodi però non verranno discussi.

2.6 Caratterizzazione della PES

Dopo che l'ottimizzazione di geometria ha raggiunto la convergenza, si dovrebbe controllare che la struttura ottenuta corrisponda ad un vero minimo. Dato che le ottimizzazioni tendono a conservare la simmetria di partenza (perché i gradienti appartengono alla rappresentazione total-simmetrica), non è da escludere il fatto che potrebbe esistere una struttura vicina con energia più bassa o a più bassa simmetria. Questo può essere controllato calcolando la matrice completa delle derivate seconde (l'Hessiana utilizzata per l'ottimizzazione non è sufficiente poiché normalmente non contiene nessuna informazione relativa a distorsioni a più bassa simmetria). A questo punto, perché la struttura ottenuta corrisponda ad un minimo, tutti gli autovalori devono essere positivi.

La caratterizzazione/classificazione dei punti stazionari della PES richiede quindi il calcolo esatto dell'hessiano e dei suoi autovalori/autovettori. Questa è una procedura costosa, ma all'interno dell'approssimazione quadratica (armonica) della PES, cioè di una espansione in serie di Taylor troncata al second'ordine, la matrice hessiana corrisponde alla matrice delle costanti di forza armoniche e oltre all'informazione matematica possiede anche un'importante significato chimico-fisico. Nel punto stazionario, la diagonalizzazione della matrice delle costanti di forza, pesata per le masse atomiche, produce autovalori che sono in relazione con le frequenze vibrazionali armoniche e autovettori corrispondenti ai modi normali di vibrazione della molecola. Se tutte le frequenze sono reali (autovalori positivi) la struttura è un minimo, se invece c'è una (e una sola) frequenza immaginaria (autovalore negativo) la struttura è uno stato di transizione. In questo caso, l'autovettore rappresenta la direzione discendente che conduce verso un minimo (prodotti o reagenti). Il cammino di reazione espresso in coordinate pesate per le masse è detto *coordinata intrinseca di reazione* (intrinsic reaction coordinate, IRC) e il percorso a minor energia viene indicato come *cammino di minima energia* (minimum energy path, MEP).

2.7 Calcolo delle frequenze vibrazionali

Le frequenze vibrazionali di una molecola (N atomi) vengono calcolate come segue:

- 1) Si esegue un'ottimizzazione di geometria per cercare un punto stazionario, possibilmente un minimo;

- 2) Data la struttura ottimizzata, si calcolano le derivate seconde dell'energia rispetto alle $3N$ coordinate nucleari cartesiane (con l'origine nel centro di massa)
- 3) Si costruisce la matrice delle costanti di forza pesata per le masse atomiche (mass-weighted force-constant matrix), \mathbf{W} , i cui elementi sono dati da:

$$W_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} H_{ij}$$

Dove i e j vanno da 1 a $3N$ e m_i è la massa dell'atomo con coordinate x_i

- 4) Si determinano gli autovalori e gli autovettori della matrice \mathbf{W} , risolvendo l'equazione matriciale:

$$\mathbf{W}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda}$$

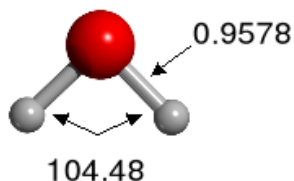
Dove \mathbf{L} è la matrice degli autovettori e $\mathbf{\Lambda}$ è il vettore degli autovalori λ_k . Quindi, all'autovalore λ_k corrisponde l'autovettore \mathbf{L}^k .

L'intera procedura può anche essere vista come un passaggio dalle coordinate cartesiane a quelle pesate per le masse, seguito da una trasformazione (unitaria) in un nuovo sistema di coordinate, rappresentato dai modi normali di vibrazione, che rendono diagonale la matrice \mathbf{W} . È importante notare che la matrice delle costanti di forza può essere calcolata per qualsiasi geometria ma la trasformazione in coordinate normali è valida solo in un punto stazionario, dove le derivate prime si annullano.

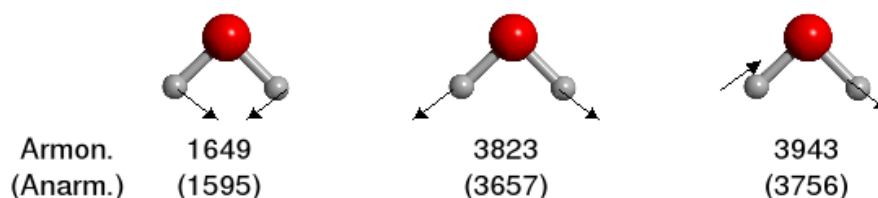
Dei $3N$ autovalori, 6(5) sono nulli (o quasi) e corrispondono ai gradi di lib-

Figure 2.4: Geometria sperimentale (in Å e °) e corrispondenti frequenze vibrazionali armoniche e anarmoniche dell'acqua. Le frecce indicano i modi normali.

Struttura di equilibrio



Frequenze vibrazionali (in cm⁻¹)



ertà traslazionali e rotazionali, i rimanenti $3N-6(5)$ autovalori corrispondono ai gradi di libertà vibrazionali e sono legati alle frequenze vibrazionali da:

$$\nu_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi}$$

Dalle frequenze vibrazionali si può ricavare, nel caso quantistico, l'energia di punto zero:

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k$$

Ad esempio, nella Figura 2.4, sono riportate la struttura sperimentale dell'acqua e le corrispondenti frequenze vibrazionali, armoniche e anarmoniche. Nel caso limite di un calcolo esatto, i dati calcolati dovrebbero riprodurre quelli sperimentali. Occorre tenere presente, però, che le frequenze determinate dal calcolo sono armoniche e non anarmoniche. Quindi, i valori calcolati possono anche essere molto diversi da quelli sperimentali. In generale, l'effetto dell'anarmonicità è più significativo quando sono coinvolti atomi leggeri come l'idrogeno. Nel caso specifico dell'acqua le differenze possono arrivare a quasi 200 cm^{-1} . Gli effetti anarmonici possono essere stimati a posteriori con tecniche perturbative.

In sintesi

La superficie di energia potenziale (ipersuperficie) descrive l'energia di un molecola in funzione della sua geometria (lunghezze e angoli di legame, angoli diedri e altre coordinate interne). Sul concetto di superficie di energia potenziale si basa la discussione della struttura molecolare e dell'ottimizzazione di geometria. Per una molecola, le geometrie di equilibrio sono i minimi locali, della superficie di energia potenziale, mentre gli stati di transizione corrispondono ai punti di sella. L'ottimizzazione di geometria è quindi il processo di ricerca di questi minimi e punti di sella. Nel caso specifico della ricerca di minimi si può anche parlare di minimizzazione della geometria. Il calcolo delle frequenze vibrazionali, che richiede la conoscenza della matrice delle derivate seconde (Hessiana), permette la caratterizzazione dei punti stazionari della superficie di energia potenziale. Se tutte le frequenze vibrazionali sono reali la struttura è un minimo, se invece c'è una (e una sola) frequenza immaginaria la struttura è uno stato di transizione.

In generale, sono quindi possibili tre tipi di calcolo:

- un calcolo di energia a geometria fissa per un dato punto sulla superficie di energia potenziale. Questo viene anche indicato come un *calcolo di punto singolo di energia*.
- un calcolo delle derivate prime della superficie di energia potenziale rispetto ai parametri geometrici. Data una certa geometria, questo corrisponde al *calcolo delle forze* che agiscono sugli atomi. I metodi di ottimizzazione di geometria più efficienti fanno uso delle derivate prime per cercare i punti della PES dove le forze si annullano (punti stazionari).
- un calcolo delle derivate seconde della PES. Per un punto stazionario, questo corrisponde ad un *calcolo delle frequenze vibrazionali armoniche*.

Si noti, infine, che il costo del calcolo cresce passando da un punto singolo di energia al calcolo delle forze a quello delle frequenze vibrazionali.

Riferimenti

Schlegel, H.B.; *Geometry Optimization*, in Encyclopedia of Computational Chemistry, Schleyer, P.v.R.; Allinger, N.L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P.A.; Schaefer III, H.F.; Schreiner, P.R. (eds.); Wiley, Chichester, 1998, 1136-1142

Chapter 3

Metodi della Meccanica Molecolare

B. Civalleri

November 19, 2007

3.1 Definizione di campo di forza e concetto di trasferibilità

Quando si vogliono studiare variazioni strutturali, come la cambiamento di un legame o di un angolo, oppure conformazionali, come quando avviene una rotazione intorno ad un legame, in molti casi il ricorso alla meccanica quantistica non è necessario, perché complicato e costoso, mentre la meccanica classica può essere adeguata alla descrizione dei fenomeni fisici in gioco.

La meccanica molecolare usa strumenti di tipo classico e non considera esplicitamente gli elettroni, assume che questi forniscano un "campo di potenziale" nel quale si tiene conto solo del moto nucleare. A fondamento di questa assunzione c'è l'approssimazione di Born-Oppenheimer. Il moto nucleare viene disaccoppiato dai moti elettronici, supponendo che questi rispondano istantaneamente alla variazione delle posizioni dei nuclei, e può essere quindi descritto in modo classico. La molecola diventa così un modello meccanico, un insieme di atomi tenuti insieme da forze di tipo elastico (molle). La meccanica molecolare descrive allora i cambiamenti dell'energia dovuti a modifiche conformazionali. La variazione di energia, detta *energia sterica* è decomposta in contributi che riproducono gli effetti elettronici responsabili delle interazioni di legame, espresse in termini di coordinate interne, e di non-legame, tipo interazioni di van der Waals ed elettrostatiche.

Alla base dei metodi della meccanica molecolare c'è il concetto di **campo di forza**. Un campo di forza è un'insieme di equazioni parametriche che definisce la superficie di energia potenziale di una molecola. Queste equazioni sono di solito formulate usando la fisica classica (meccanica ed elettrostatica) e, in un certo senso, un campo di forza si può considerare come un modello meccanico,

classico, di un sistema intrinsecamente quantistico.

L'idea di campo di forza risale già agli anni trenta quando in studi di spettroscopia vibrazionale venivano usati per descrivere lo spettro vibrazionale di molecole. A quel tempo si scoprì anche che le funzioni matematiche usate per esprimere l'energia e i parametri adottati erano parzialmente trasferibili da una molecola ad un'altra.

Infatti, se per esempio si considerano i legami C-H in diverse molecole organiche, le distanze di legame variano tra 1.06 e 1.10 Å e a questo corrisponde un intervallo ben preciso nelle frequenze vibrazionali che va da 2900 a 3300 cm^{-1} . Analogamente, il legame C=O di un gruppo carbonilico si aggira intorno a 1.21 Å, con una frequenza vibrazionale di circa 1700 cm^{-1} . Tra gli alcani lineari, di formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, il calore di formazione varia in modo lineare con il numero di gruppi metilenici, indicando che il gruppo $-\text{CH}_2-$ contribuisce in modo costante all'energia di formazione.

Questi esempi ci riportano all'idea, molto usata in chimica organica, di *gruppi funzionali*, cioè di unità strutturali che si comportano in modo simile in molecole diverse. Una molecola si può quindi considerare composta da atomi strutturalmente simili all'interno di gruppi funzionali e questo viene rappresentato in meccanica molecolare attraverso la definizione di **tipi atomici**. L'assunzione di *trasferibilità* è una parte integrante di un campo di forza, poiché implica che i parametri derivati da un set di molecole possano essere trasferiti con la medesima accuratezza al caso di molecole diverse, ma che contengono la stessa funzionalità. Ad esempio un gruppo carbonilico può essere descritto nello stesso modo in aldeidi, chetoni, amidi, esteri, acidi carbossilici oppure distinguendo tra i vari composti organici. La distinzione si basa appunto sulla scelta del tipo atomico, che in pratica corrisponde ad assegnare delle etichette diverse allo stesso tipo di atomo nei vari gruppi funzionali in dipendenza dell'ibridizzazione, della carica e dell'intorno chimico. Questo permette ai campi di forza di discriminare tra atomi in intorni molecolari differenti. In Figura 3.1 è riportata, come esempio, una lista di tipi atomici che si possono comunemente trovare in un campo di forza. Si noti come ci siano 10 diversi tipi atomici per rappresentare l'atomo di carbonio.

3.2 Forma matematica di un campo di forza

Un campo di forza è un'espressione matematica che descrive la dipendenza dell'energia dalle coordinate atomiche.

Figure 3.1: Esempio di tipi atomici assegnati agli atomi in vari gruppi funzionali.

Atom Type	Molecular Connectivity
c	carbon (sp ³) in alkanes
c''	carbonyl carbon except in amides
c'	carbonyl carbon in amides (connected to nitrogen)
c=	carbon (sp ²) in alkenes
co	anomeric carbon in acetals and hemiacetals
cp	carbon in aromatic rings
cpb	bridging carbon in bridged aromatics
c+	triply connected carbon in amidine and imidazole cations
c—	carbon in carboxylate groups
ct	carbon (sp) in alkynes
cl	chlorine
f	fluorine
h	hydrogen connected to carbon or sulfur
h ⁺	hydrogen connected to oxygen or nitrogen (except in ammonium)
h+	hydrogen in ammonium groups
n	nitrogen in amides and amidines
n+	nitrogen in ammonium groups
n'	nitrogen in nitro groups
n=	doubly bonded nitrogen
na	nitrogen (sp ³) in amines
nh	nitrogen (sp ²) triply connected in five- and six-membered rings (e.g., pyrrole)
nn	nitrogen (sp ²) connected to aromatic rings (e.g., aniline)
np	nitrogen (sp ²) doubly connected in five- and six-membered rings (e.g., pyridine)
o	doubly connected oxygen
o'	carbonyl and sulfonyl oxygen
o—	oxygen in carboxylates, dialkyl phosphates, and phosphate dianions
op	oxygen in aromatic rings
s	sulfur (sp ³) doubly connected
s'	sulfur in sulfones and sulfonamides
sp	sulfur in aromatic rings
p	phosphorus in dialkyl phosphates
p—	phosphorus in phosphate dianions

L'oscillatore armonico è un esempio semplice di una funzione energia che descrive la dipendenza dell'energia molecolare dalla forza di un legame

$$E = k_{b2}(b - b^0)^2$$

L'energia si annulla quando la lunghezza di legame (b) diventa uguale a quella di riferimento (b^0). Se il legame si accorcia o si allunga l'energia aumenterà e la velocità di variazione dell'energia dipenderà dal valore costante di forza (k_{b2}) del legame. L'energia calcolata è l'energia in eccesso rispetto alla situazione di in cui si annullano tutti i contributi (es. $b = b^0$) e questo spiega perché in meccanica molecolare si usi il termine energia sterica

Un campo di forza molecolare tipicamente contiene termini di legame (coordinate interne) e di non-legame (uso i termini inglesi: "bonded" e "non-bonded"):

$$E = E_b + E_{nb}$$

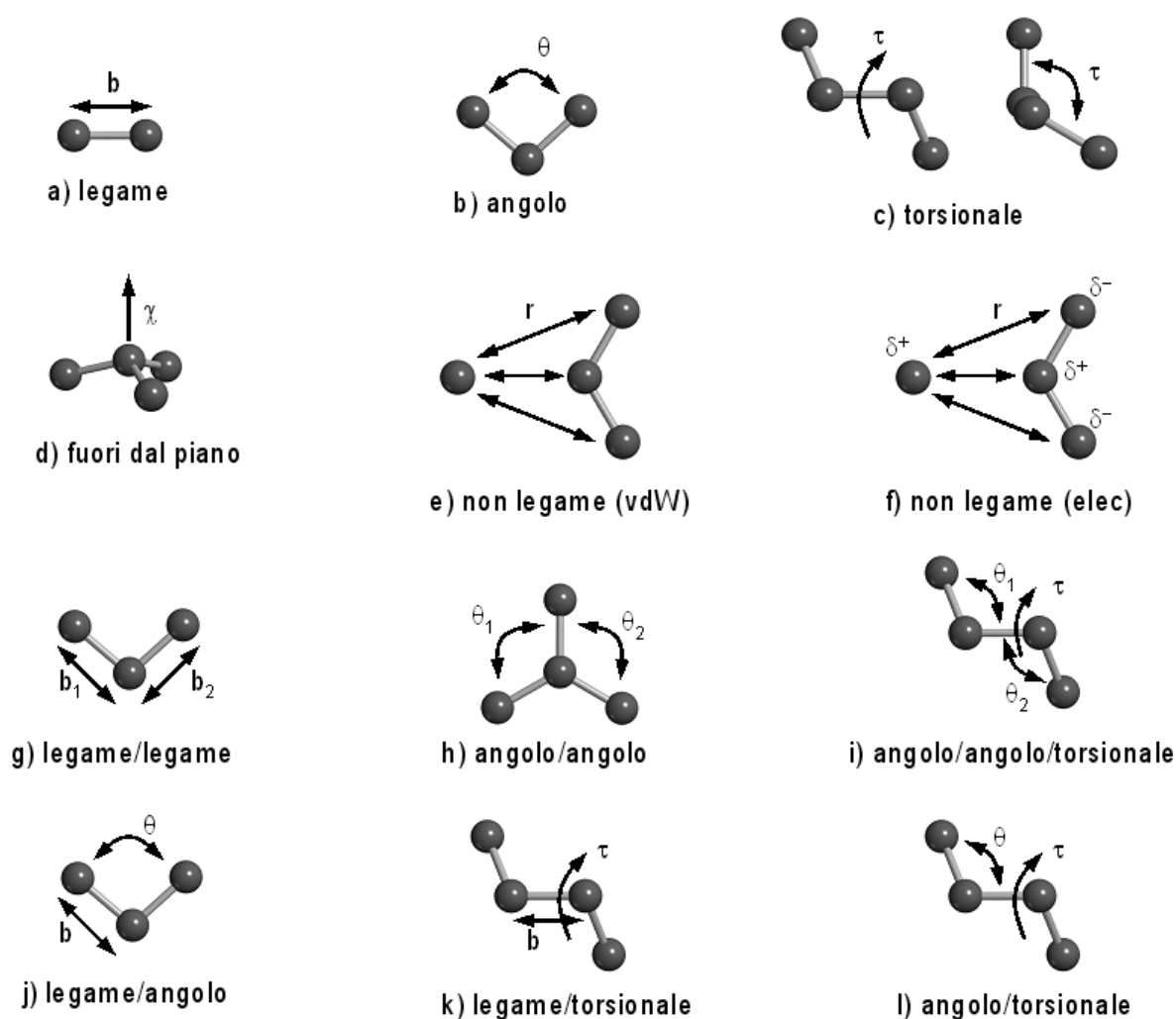
In particolare la parte di legame presenta contributi relativi alla distanza di legame, angolari, torsionali propri e torsionali impropri (fuori dal piano), men-

tre la parte di non-legame descrive interazioni tipo van der Waals ed elettrostatiche. Infine ci possono essere dei termini di accoppiamento (o incrociati) che sono funzioni miste delle coordinate interne:

$$E = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{vdW} + E_{elec} + E_{cross} \quad (3.1)$$

Nella Figura 3.2 sono rappresentati schematicamente i tipi di interazione che definiscono l'energia nell'equazione (3.1). Tutti i campi di forza includono

Figure 3.2: Rappresentazione schematica dei tipi di interazione inclusi nei moderni campi di forza. Le prime sei forme di interazione sono presenti in tutti i campi di forza, mentre le restanti sono usate solo in alcuni di essi.



almeno i primi sei termini (Figura 3.2 a-f) che vengono anche chiamati *termini diagonali* perché funzione di una singola coordinata interna. Ovviamente più la forma funzionale è complessa maggiore sarà l'accuratezza, ma anche il costo del calcolo. Vediamo la forma matematica dei singoli contributi.

Termine di lunghezza di legame (Bond)

L'approssimazione armonica come descritta dall'equazione sopra è valida solo per piccole deformazioni. In realtà, le energie di legame possono essere molto anarmoniche. In questo caso si aggiungono al termine quadratico contributi cubici e quartici:

$$E_{bond} = k_{b2}(b - b^0)^2 + k_{b3}(b - b^0)^3 + k_{b4}(b - b^0)^4$$

Una forma funzionale più accurata, perché tiene conto della dissociazione del legame, è il potenziale di Morse:

$$E_{bond} = D \left(1 - e^{\alpha(b-b^0)} \right)^2$$

dove D è la costante di dissociazione e α è legata alla costante di forza ($\alpha = \sqrt{k_b/2D}$).

Termine angolare (Angle)

Il termine angolare ha una forma analoga a quello di legame ma espressa in funzione dell'angolo θ . I campi di forza più semplici includono solo il termine quadratico, ma per deformazioni maggiori di 10° , l'anarmonicità diventa rilevante e si possono includere contributi fino alla sesta potenza:

$$E_{angle} = k_{\theta2}(\theta - \theta^0)^2 + k_{\theta3}(\theta - \theta^0)^3 + k_{\theta4}(\theta - \theta^0)^4$$

Alcuni campi di forza usano termini del tipo:

$$E_{angle} = k_{\theta}(1 + \cos\theta)$$

che è più facile da derivare nel caso di angoli di 180° , cioè per molecole lineari.

Termine torsionale (Torsion)

I contributi torsionali possono derivare da torsioni proprie o improprie. Il primo caso riguarda la rotazione attorno al legame B-C ad esempio in una molecola lineare AB-CD (Figura 3.2c). Per il termine torsionale proprio, generalmente si usa un'espressione a tre termini:

$$E_{torsion} = V_1(1 + \cos\tau) + V_2(1 - \cos2\tau) + V_3(1 + \cos3\tau)$$

i tre termini sono necessari per calcolare accuratamente barriere rotazionali (singole, doppie, es. rotazione attorno a un doppio legame, o triple, es. etano, butano, ...) e frequenze torsionali in molecole poco simmetriche.

Questa è un'espressione troncata di una serie di Fourier che approssima la

forma matematica periodica dell'energia di potenziale torsionale.

Termine torsionale improprio (Out-of-plane)

Il secondo tipo di termine torsionale, detto improprio, invece riguarda una deformazione fuori dal piano (out-of-plane, oop) come si può osservare nel caso di quattro atomi legati con una conformazione trigonale, tipo ibridazione sp^2 , in cui l'atomo centrale deve mostrare un'opportuna resistenza alla deformazione (Figura 3.2d). Di solito si usa un termine quadratico come:

$$E_{oop} = k_{\chi} \chi^2$$

dove χ è l'angolo che misura la deformazione fuori da piano.

Termine di van der Waals

Uno dei modi più comuni per descrivere interazioni tipo van der Waals è attraverso il potenziale 12-6 di Lennard-Jones:

$$E_{vdW} = \epsilon \left[\left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

dove ϵ è la profondità della buca di potenziale, R_{ij}^* è la somma dei raggi di van der Waals degli atomi i e j e R_{ij} è la distanza tra i due atomi.

Il primo termine descrive la componente repulsiva dell'interazione, mentre il secondo termine rappresenta la parte attrattiva a lungo raggio dell'interazione dispersiva. Un'altra forma possibile è data da:

$$E_{vdW} = Ae^{-BR_{ij}} - \frac{C}{R_{ij}^6}$$

che è l'espressione "esponenziale-R6" di Buckingham (o di Hill) che contiene un termine esponenziale. Questa è però una forma più costosa dal punto di vista del calcolo perchè contiene il termine esponenziale.

L'interazione vdW è comunque sempre trattata in termini di interazione di coppie (dipende quindi da N^2 , dove N è il numero di atomi) e non si considerano interazioni di ordine superiore.

Nel caso del legame ad idrogeno si usa una forma tipo Lennard-Jones con termini 12-10:

$$E_{H-bond} = \epsilon \left[5 \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{10} \right]$$

Data la natura direzionale del legame ad idrogeno, alcuni campi di forza aggiungono anche un termine che dipende dall'angolo $X-H \cdots Y$.

Termine elettrostatico

La forma più comune fa uso della legge di Coulomb:

$$E_{elec} = \frac{q_i q_j}{d R_{ij}}$$

che dà l'interazione tra due cariche q_i e q_j alla distanza R_{ij} in un mezzo dielettrico con costante dielettrica d . I campi di forze più accurati includono anche termini di interazione dipolo-dipolo (costosi).

Si noti che come per il termine di van der Waals, il calcolo dipenda dal numero di atomi al quadrato e diventi rapidamente molto costoso. Per entrambi i termini vengono quindi adottati opportuni criteri di taglio (cutoff) in modo da troncare la somma dei vari contributi quando la distanza tra gli atomi supera una certa soglia (es. 10 Å). Però, a differenza del termine di van der Waals, che decade rapidamente, l'interazione elettrostatica è a lungo raggio, dipendendo da $1/R$. In questo caso allora il troncamento può diventare critico per l'accuratezza del calcolo.

Termini incrociati (cross terms o coupling interactions)

I termini incrociati o di accoppiamento (Figura 3.2 g-l) sono funzione di due o più coordinate interne e sono usati per tener conto delle loro mutue interazioni. Di seguito sono riportate le forme funzionali dei termini più comunemente usati nei campi di forza:

- ◇ Legame/legame: $E_{b/b} = k_{bb}(b_1 - b_1^0)(b_2 - b_2^0)$
- ◇ Angolo/angolo: $E_{a/a} = k_{\theta\theta}(\theta_1 - \theta_1^0)(\theta_2 - \theta_2^0)$
- ◇ Angolo/angolo/torsione: $E_{a/a/t} = k_{\theta\theta\tau}(\theta_1 - \theta_1^0)(\theta_2 - \theta_2^0)\cos\tau$
- ◇ Legame/angolo: $E_{b/a} = k_{b\theta}(b - b^0)(\theta - \theta^0)$
- ◇ Legame/torsione: $E_{b/t} = k_{b\tau}(b - b^0)\cos\tau$
- ◇ Angolo/torsione: $E_{a/t} = k_{\theta\tau}(\theta - \theta^0)\cos\tau$

Si possono anche avere altri termini del tipo torsione/torsione, fuori-dal-piano/torsione, ecc.

In generale, i termini di accoppiamento servono a fornire una migliore descrizione strutturale che permette una più accurata valutazione delle energie conformazionali e delle frequenze vibrazionali. Ad esempio il termine legame/angolo o quello legame/torsione servono a riprodurre correttamente gli allungamenti dei legami che si osservano quando il corrispondente angolo di legame si riduce o cambia l'angolo torsionale. Il termine legame/legame, invece, permette, ad

esempio, di ottenere la separazione dei modi di stiramento simmetrico e anti-simmetrico del legame C-H del gruppo metilenico.

3.3 Origine e classificazione dei campi di forza

I campi di forza si possono classificare in base alla loro forma funzionale (tipo e numero di termini) e al modo con cui sono stati ricavati i parametri. Esistono:

- Campi di forza a singolo atomo (all-atom) o ad atomi uniti (united-atom). Questa classificazione si basa sul modo di trattare il centro di interazione. Nel primo caso ogni atomo interagisce con tutti gli atomi vicini e il sito di interazione è il nucleo atomico. Nei campi di forza ad atomi uniti, invece, il centro di interazione è costituito da un gruppo funzionale (es. un gruppo metile o metilenico), mentre nel caso di proteine i siti possono essere i residui aminoacidici. Riducendo il numero di siti di interazione, ovviamente, il tempo di calcolo diminuisce significativamente.
- Campi di forza empirici o ab initio. Il primo tipo è basato su una derivazione dei parametri esclusivamente o prevalentemente da dati sperimentali. I primi campi di forza erano di questo tipo. Con lo sviluppo dei metodi di calcolo ab initio è stato possibile ottenere un gran numero di dati calcolati, accurati, da cui determinare i parametri. In questo modo è possibile derivare campi di forza di applicabilità generale indipendentemente dalla disponibilità di dati sperimentali.

Una classificazione più generale legata alla forma matematica dell'energia, e alla sua evoluzione storica, divide i campi di forza in classi a seconda del tipo di termini adottati:

- *Classe 1*
contengono solo i termini diagonali armonici e sono stati i primi a essere sviluppati.
- *Classe 2*
Rappresentano l'evoluzione naturale di quelli di classe 1 e includono sia termini incrociati che contributi anarmonici.
- *Classe 3*
Derivano da quelli di classe 2 e includono non solo gli effetti meccanici, ma cercano di riprodurre anche effetti chimici come quelli dovuti all'elettronegatività o all'iperconiugazione.

Quelli di classe 3 rappresentano l'attuale generazione dei campi di forza anche se sono già in fase di sviluppo quelli di *classe 4* che dovrebbero descrivere meglio l'interazione elettrostatica attraverso effetti di polarizzazione (es. formazione di dipoli indotti).

Figure 3.3: Confronto tra forme funzionali usate nei principali campi di forza. L'energia torsionale E_{tors} è in tutti i casi espressa come una serie di Fourier dell'angolo torsionale.

Force Field	Types	E_{str}	E_{bend}	E_{oop}	E_{vdw}	E_{el}	E_{cross}	Molecules
EAS	2	P2	P3	none	Exp.-6	none	none	alkanes
EFF	2	P4	P3	none	Exp.-6.	none	ss,bb,sb, st,btb	alkanes
MM2	71	P3	P2+6	P2	Exp.-6	dipole	sb	general
MM3	153	P4	P6	P2	Exp.-6	dipole or charge	sb,bb,st	general (all elements)
MM4	3	P6	P6	imp.	Exp.-6	charge	ss,bb,sb, tt,st,tb,btb	hydrocarbons
CVFF	53	P2 or Morse	P2	P2	6-12	charge	ss,bb,sb, btb	general
CFF	48	P4	P4	P2	6-9	charge	ss,bb,st, sb,bt,btb	general
91/93/95								
TRIPOS	31	P2	P2	P2	6-12	charge	none	general
MMFF	99	P4	P3	P2	7-14	charge	sb	general
COSMIC	25	P2	P2		Morse	charge	none	general
DREIDING	37	P2 or Morse	P2(cos)	P2(cos)	6-12 or Exp.-6	charge	none	general
AMBER	41	P2	P2	imp.	6-12 10-12	charge	none	proteins, nucleic acids, carbohydrates
OPLS	41	P2	P2	imp.	6-12	charge	none	proteins, nucleic acids, carbohydrates
CHARMM	29	P2	P2	imp.	6-12	charge	none	proteins
GROMOS		P2	P2	P2(imp.)	6-12	charge	none	proteins, nucleic acids, carbohydrates
ECEPP		fixed	fixed	fixed	6-12 10-12	charge	none	proteins
MOMECC		P2	P2	P2	Exp.-6	none	none	metal coordination
SHAPES		P2	$\cos(n\theta)$	imp.	6-12	charge	none	metal coordination
ESFF	97	Morse	P2(cos)	P2	6-9	charge	none	all elements
UFF	126	P2 or Morse	$\cos(n\theta)$	imp.	6-12	charge	none	all elements

Notation: Pn: Polynomial of order n; Pn(cos): polynomial of order n in cosine to the angle; $\cos(n\theta)$: Fourier term(s) in cosine to the angle; Exp.-6: exponential + R^{-6} ; n-m: $R^{-n} + R^{-m}$; fixed: not a variable; imp.: improper torsional angle; ss: stretch-stretch; bb: bend-bend; sb: stretch-bend; st: stretch-torsional; bt: bend-torsional; tt: torsional-torsional; btb: bend-torsional-bend.

3.4 Elenco dei campi di forza

In letteratura sono stati proposti diversi campi di forza. I principali sono stati sviluppati per applicazioni su molecole organiche e/o biomolecole, dalle mole-

cole di interesse farmaceutico alle proteine al DNA. Esistono comunque alcuni campi di forza di carattere più generale. Un elenco di campi di forza proposti in letteratura con indicate le loro principali caratteristiche è riportato in Figura 3.3, dove sono indicati: il numero di tipi atomici, la forma matematica dei singoli contributi e il tipo di molecole per le quali sono stati derivati. Si noti che negli acronimi di alcuni campi di forza viene anche indicato l'anno a cui risalgono.

Tra questi è utile segnalarne alcuni. La serie MMn, dove $n=2,3,4$ indica la versione del campo di forza, è stata sviluppata da N.L. Allinger, uno dei padri della meccanica molecolare, e dai suoi collaboratori. Questi campi di forza sono stati definiti per molecole organiche di medie dimensioni di cui ne riproducono molto bene le proprietà strutturali, vibrazionali ed energetiche (es. barriere rotazionali) e sono tra quelli più usati. Altri campi di forza derivati per calcoli su molecole organiche sono il CFF (Consistent Force Field) (vedere appendice) e il MMFF (Merck Molecular Force Field), sviluppato per la casa farmaceutica Merck da T.A. Halgren (1994). Quest'ultimo è stato esteso anche alle proteine. I campi di forza citati finora sono o di classe 2 o di classe 3.

Tra quelli più generali ci sono il DREIDING, semplice ma che consente di trattare molecole inorganiche come i composti di coordinazione metalloorganici, e l'UFF (Universal Force Field) che è stato sviluppato per poter trattare tutti gli elementi della tavola periodica. La maggiore applicabilità, però, si traduce in una minore accuratezza.

Nella serie di campi di forza per biomolecole i principali sono: AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement), che è uno dei campi di forza più utilizzato nella comunità scientifica; CHARMM (Chemistry at Harvard Molecular Mechanics), anch'esso molto usato; GROMOS (Groningen Molecular Simulation), sviluppato per macromolecole, ma di applicabilità più generale; e OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), proposto per includere gli effetti del solvente nelle simulazioni di proteine. Questi campi di forza sono stati progettati per trattare sistemi molto grandi e adottano generalmente una forma matematica semplice, tipo classe 1, che consente così di ridurre i tempi di calcolo.

3.5 Applicazioni della meccanica molecolare

I metodi della meccanica molecolare sono usati per calcolare le proprietà statiche di molecole o gruppi di molecole. In particolare:

- la determinazione della struttura molecolare
- il calcolo delle energie conformazionali
- l'analisi delle barriere rotazionali e di piramidalizzazione
- il calcolo delle frequenze vibrazionali

I campi di forza sono in grado di calcolare strutture con un'accuratezza di 0.01 Å per le distanze di legame, di 1° per gli angoli e alcuni gradi per gli angoli torsionali. L'accuratezza nel calcolo delle energie conformazionali o delle barriere rotazionali e di piramidalizzazione raggiunge anche frazioni di una kcal/mol per piccole molecole (vedere Figure 3.4 e 3.5), mentre per sistemi più grandi si arriva a qualche kcal/mol. Le frequenze vibrazionali possono essere calcolate con scarti di circa 20-30 cm⁻¹ rispetto ai dati sperimentali. È anche possibile scalare i dati calcolati armonici per ottenere un accordo migliore con le frequenze sperimentali che sono anarmoniche. In genere, i campi di forza che adottano termini incrociati sono più accurati nel calcolo delle strutture e delle frequenze vibrazionali. Inoltre, producono risultati migliori quando si devono confrontare diverse conformazioni o stati di transizione.

I campi di forza vengono anche impiegati in metodi di dinamica molecolare. Questi metodi, che non verranno trattati nel corso, permettono di ottenere proprietà dinamiche studiando l'evoluzione nel tempo della struttura molecolare. La media temporale delle energie e delle strutture calcolate in ogni punto delle traiettorie ottenute dalla dinamica molecolare viene usata per calcolare proprietà termodinamiche (es. entalpia, energia libera) e strutturali (es. strutture medie).

Infine, la meccanica molecolare è attualmente molto usata in metodi di calcolo ibridi che combinano metodi quantistici e metodi della meccanica molecolare, i cosiddetti metodi QM/MM. Questi metodi dividono il sistema in esame in due o più regioni che possono essere descritte con livelli di calcolo diversi. In genere, la zona di maggior interesse per la reattività chimica (es. il centro attivo) viene trattata con un metodo di calcolo quantistico (QM) mentre il resto della struttura, considerato meno significativo ai fini della descrizione del centro attivo, può essere adeguatamente trattato con metodi di meccanica molecolare (MM).

3.6 Vantaggi e limitazioni

Le approssimazioni implicite nei calcoli di meccanica molecolare li rendono poco costosi e permettono loro di essere usati per sistemi molto grandi contenenti

migliaia di atomi. Comunque, ci sono anche alcune importanti limitazioni. Tra queste:

- ◇ Ogni campo di forza raggiunge buoni risultati solo per una classe limitata di molecole, cioè quelle legate ai dati usati per la parametrizzazione. Nessun campo di forze può in genere essere usato per tutti i sistemi molecolari di interesse.
- ◇ Trascurare gli elettroni significa che i metodi della meccanica molecolare non possono trattare problemi chimici dove gli effetti elettronici sono predominanti. Per esempio, essi non possono descrivere processi che coinvolgono la formazione o rottura di un legame. Anche le proprietà molecolari che dipendono in modo sottile dalla struttura elettronica non sono completamente riproducibili.

In sintesi

La meccanica molecolare usa le leggi della fisica classica per predire la struttura e le proprietà di molecole. I metodi della meccanica molecolare sono caratterizzati dal particolare tipo di **campo di forza** adottato. Un campo di forza è composto da:

- ◇ Un set di **equazioni** che definiscono come l'energia potenziale (sterica) della molecola varia con la posizione degli atomi che la compongono.
- ◇ Una serie di **tipi atomici** che definiscono le caratteristiche di un elemento in uno specifico contesto chimico, cioè a parità di elemento le sue caratteristiche e il suo comportamento in relazione al suo intorno, come ad esempio un atomo di carbonio in un gruppo carbonilico o in un gruppo metile. Il tipo atomico dipende dall'ibridizzazione, dalla carica e dal tipo di atomi a cui è legato.
- ◇ Uno o più insiemi di **parametri** che mettono in relazione attraverso una procedura di best fit, le equazioni e i tipi atomici a dati sperimentali o a dati calcolati con metodi ab initio. Nei casi più semplici, i parametri definiscono delle costanti di forza che rappresentano i valori usati nelle equazioni per correlare le caratteristiche atomiche alle componenti dell'energia e a dati strutturali come lunghezze e angoli di legame.

La meccanica molecolare non tratta esplicitamente gli elettroni di un sistema molecolare. Piuttosto, esegue calcoli basati sull'interazione tra i nuclei. Gli effetti elettronici sono implicitamente inclusi nel campo di forze attraverso la parametrizzazione.

Riferimenti

Allinger, N.L.; *Force Fields: A Brief Introduction*, in Encyclopedia of Computational Chemistry, Schleyer, P.v.R.; Allinger, N.L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P.A.; Schaefer III, H.F.; Schreiner, P.R. (eds.); Wiley, Chichester, 1998, vol. A, pp. 1013-1015

Maple, J.R.; *Force Fields: A General Discussion*, in Encyclopedia of Computational Chemistry, Schleyer, P.v.R.; Allinger, N.L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P.A.; Schaefer III, H.F.; Schreiner, P.R. (eds.); Wiley, Chichester, 1998, vol. A, pp. 1015-1025

Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley, Chichester, 1999

Cramer, C.J.; *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, 2002

Appendice - Esempio di campo di forza: CFF (Consistent Force Field)

Di seguito è riportata come esempio l'espressione completa del campo di forza Consistent Force Field (CFF). Il CFF è un campo di forza messo a punto per il calcolo di strutture, energie e frequenze vibrazionali sia di piccole molecole organiche che di grandi biomolecole in vuoto o in fasi condensate.

La funzione energia potenziale è data da:

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_b [{}^2K_b(b-b_0)^2 + {}^3K_b(b-b_0)^3 + {}^4K_b(b-b_0)^4] \\
 & + \sum_\theta [{}^2K_\theta(\theta-\theta_0)^2 + {}^3K_\theta(\theta-\theta_0)^3 + {}^4K_\theta(\theta-\theta_0)^4] \\
 & + \sum_\tau [{}^1K_\tau(1-\cos\tau) - {}^2K_\tau(1-\cos2\tau) + {}^3K_\tau(1-\cos3\tau)] \\
 & + \sum_\chi K_\chi \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} K_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) \\
 & + \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_b \sum_\theta K_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) \\
 & + \sum_\tau \sum_b (b-b_0)[{}^1K_{\tau b}\cos\tau - {}^2K_{\tau b}\cos2\tau + {}^3K_{\tau b}\cos3\tau] \\
 & + \sum_\tau \sum_{b'} (b-b'_0)[{}^1K_{\tau b'}\cos\tau - {}^2K_{\tau b'}\cos2\tau + {}^3K_{\tau b'}\cos3\tau] \\
 & + \sum_\tau \sum_\theta (\theta-\theta_0)[{}^1K_{\tau\theta}\cos\tau - {}^2K_{\tau\theta}\cos2\tau + {}^3K_{\tau\theta}\cos3\tau] \\
 & + \sum_\tau \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\tau\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)\cos\tau \\
 & + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i>j} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned}$$

dove, nK ($n = 1, 2, 3, 4$) sono le costanti di forza e gli altri parametri hanno lo stesso significato usato precedentemente. L'espressione dell'energia contiene: i termini diagonali, che prevedono contributi anarmonici fino al quarto ordine per legame e angolo, tre termini per la parte torsionale e un termine quadratico per la deformazione fuori dal piano; termini di accoppiamento di vario tipo e i contributi di non-legame elettrostatico e van der Waals, quest'ultimo trattato come un potenziale 9-6.

La parametrizzazione è stata effettuata usando una procedura che prevede tre passi:

- (i) i parametri di non legame sono stati derivati da dati sperimentali di strutture cristalline, energie di sublimazione e momenti di dipolo in fase gassosa
- (ii) i parametri relativi alle coordinate interne sono stati ottenuti attraverso calcoli quanto-meccanici a livello HF/6-31G(d,p) di energie e derivate prime su geometrie di equilibrio o distorte
- (iii) infine, gli errori sistematici del calcolo ab-initio sono stati ridotti scalando le costanti di forza e usando valori di riferimento per distanze e angoli in modo da avere un buon accordo con i dati sperimentali.

La procedura è quindi rigorosa, generalizzabile e consistente, e risulta essere accurata e di ampia applicabilità. Il campo di forze contiene 2384 parametri ottenuti da dati calcolati ab initio più altri 138 parametri ricavati da dati sperimentali. L'insieme dei parametri è stato derivato attraverso una procedura di best fit su più di un milione di dati calcolati con metodi quanto-meccanici e 5000 dati sperimentali.

Il CFF viene considerato un campo di forza di classe 2 e l'ultima versione, anche indicata come QMFF (Quantum-Mechanical Force Field), è stata presentata nel 2001 (C.S. Ewig, *et al. J. Comput. Chem.* 22 (2001) 1782).

Figure 3.4: Confronto tra dati sperimentali delle energie conformazionali di un set di molecole e i corrispondenti dati calcolati con diversi campi di forza. Tratti da: T.A. Halgren, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 730.

TABLE I.
Comparison of Experimental and Force-Field^a Conformational Energies (Set 1; kcal/mol).

Conf. Comparison	Expt. ^b	MMFF 94s	MMFF 94	OFF 95	CVFF	MSI CHARMm	AMBER*	OPLS*	MM2*	MM3*
<i>N</i> -Methylformamide, <i>c</i> – <i>t</i>	1.4 (C)	1.09	1.27	1.83	–4.71	3.44	1.57	0.41	0.46	1.50
<i>N</i> -Methylacetamide, <i>c</i> – <i>t</i>	2.3 (C)	1.96	2.18	3.09	<u>0.96</u>	2.46	2.33	1.98	1.75	2.31
Formic acid, <i>trans</i> – <i>cis</i>	3.90 (D)	4.89	4.89	4.48	6.93	5.97	6.56	7.64	11.37	4.89
Glyoxylic acid, [O=CC=O <i>t</i> , O=COH <i>c</i>] – [O=CC=O, <i>t</i> , O=COH <i>t</i>]	1.2 (D)	1.91	1.91	2.94	0.22	0.89	1.07	<u>5.08</u>	<u>–5.68</u>	<u>–0.49</u>
Methyl formate, <i>trans</i> – <i>cis</i>	4.75 (B)	5.28	5.28	5.09	1.27	5.54	1.34	0.87	5.61	2.18
Methyl acetate, <i>trans</i> – <i>cis</i>	8.5 (D)	8.27	8.27	8.67	<u>7.85</u>	9.09	7.42	<u>7.47</u>	6.68	7.85
Ethyl formate, [O=COC <i>c</i> , COCC <i>g</i>] – [O=COC <i>c</i> , COCC <i>a</i>]	0.19 (D)	0.44	0.44	0.67	1.91	—	0.99	0.69	0.27	0.23
Propionaldehyde, <i>skew</i> – <i>cis</i>	0.67 (A)	0.53	0.53	1.09	—	0.32	1.65	–0.46	0.91	1.11
2-Butanone, <i>skew</i> – <i>cis</i>	1.07 (C)	0.83	0.83	1.35	—	0.19	1.73	–0.04	1.57	1.61
1,3-Butadiene, <i>g</i> – <i>s-trans</i>	2.89 (A)	2.47	2.47	3.39	4.38	2.39	2.45	2.80	2.74	1.72
2-Methyl-1,3-butadiene, <i>gauche</i> – <i>s-trans</i>	2.65 (A)	2.12	2.12	2.79	1.39	1.95	3.29	1.85	2.50	1.63
Acrolein, <i>cis</i> – <i>trans</i>	1.70 (B)	2.04	2.04	1.59	1.76	2.47	2.03	1.69	1.64	1.98
1,2-Difluoroethane, <i>a</i> – <i>g</i>	0.56 (B)	0.63	0.63	–1.57	–3.56	1.05	–1.16	–0.93	0.01	0.05
1,2-Dichloroethane, <i>g</i> – <i>a</i>	1.08 (B)	1.24	1.24	1.22	<u>2.77</u>	1.47	1.13	0.87	1.13	1.95
1-Fluoropropane, <i>a</i> – <i>g</i>	0.35 (A)	0.05	0.05	–0.93	–1.67	–0.12	0.03	–0.41	–0.08	–0.10
1-Chloropropane, <i>a</i> – <i>g</i>	0.09 (A)	0.01	0.01	–1.03	–1.49	–0.15	–0.07	–0.39	–0.23	–0.29
2-Methoxytetrahydropyran, [OCOMe <i>g</i> , OMe eq] – [OCOMe <i>g</i> , OMe ax]	1.05 (C)	1.81	1.81	1.88	–0.77	2.37	0.97	1.70	2.26	1.62
2,5-Dimethyl-1,3-dioxane, [2 eq, 5 ax] – [2 eq, 5 eq]	0.92 (C)	0.50	0.50	0.04	2.35	–0.65	–0.68	0.41	0.69	0.76
Isopropylamine, IpNCH <i>gauche</i> – <i>anti</i>	0.45 (B)	0.45	0.45	0.16	–0.49	–0.07	0.24	0.00	0.15	0.22
Cyclohexylamine, ax – eq	1.15 (E)	0.67	0.67	0.83	4.49	1.78	–0.74	0.62	1.38	1.23
Piperidine, ax – eq	0.53 (B)	0.90	0.90	0.05	<u>–0.69</u>	0.13	0.14	–0.04	0.30	0.31
<i>N</i> -Methylpiperidine, ax – eq	3.15 (D)	3.29	3.29	3.25	1.35	2.70	1.26	2.32	2.53	2.30
Ethanol, <i>gauche</i> – <i>anti</i>	0.12 (D)	0.18	0.18	0.37	–1.44	0.23	0.36	0.00	0.60	0.41
Isopropanol, HCOH <i>a</i> – <i>g</i>	0.28 (D)	0.17	0.17	0.40	–1.07	0.02	0.24	0.00	0.62	0.68
Cyclohexanol, ax C ₁ – eq C ₁	0.58 (C)	0.32	0.32	0.24	–0.75	0.40	–0.58	0.50	0.59	0.74
Methyl ethyl ether, <i>g</i> – <i>a</i>	1.5 (B)	1.50	1.50	1.46	1.49	1.53	1.80	1.85	1.74	1.48
Methyl vinyl ether, C=COC <i>skew</i> – <i>cis</i>	1.70 (B)	2.22	2.22	–3.10	—	2.10	–2.90	–3.94	1.07	0.60
Diethyl ether, [CCOC <i>a</i> , COCC <i>g</i>] – [CCOC <i>a</i> , COCC <i>a</i>]	1.14 (C)	1.52	1.52	1.37	1.39	1.55	1.83	1.84	1.77	1.49
Methoxycyclohexane, ax C ₁ – eq C ₁	0.55 (F)	0.42	0.42	–0.11	2.71	0.70	–0.34	0.37	0.56	0.76
Butane, <i>gauche</i> – <i>anti</i>	0.67 (B)	0.79	0.79	0.89	1.66	0.78	0.38	0.95	0.86	0.81
Cyclohexane, twist boat – chair	5.5 (C)	5.93	5.93	7.08	10.60	6.72	5.79	6.77	5.36	5.76
Methylcyclohexane, ax – eq	1.75 (C)	1.37	1.37	1.84	3.04	1.80	0.90	1.78	1.78	1.77
2,3-Dimethylbutane, HC ₂ C ₃ H <i>gauche</i> – <i>anti</i>	0.05 (B)	–0.23	–0.23	0.13	–0.10	0.40	–0.22	–0.48	0.15	0.38

^a Force-field values in boldface differ from experiment by > 1.5 kcal/mol; values in bold underline differ by > 3.0 kcal/mol. All calculations used a constant dielectric of 1.0 and included all nonbonded interactions (no cutoffs).

^b Measurement: A, difference between potential energy minima along a 1-dimensional torsional coordinate, gas phase; B, ΔH , gas phase; C, ΔH , liquid phase or solution; D, ΔG , gas phase; E, ΔG , liquid phase or solution; F, ΔG , solution, low temp. For literature citations, see Table A.I of Appendix A (Supplementary Material).²³

Figure 3.5: Tabella riassuntiva del confronto tra le energie conformazionali calcolate con diversi campi di forza, per il set di molecole della Figura 3.4, e i corrispondenti dati sia sperimentali che calcolati con metodi *ab initio* quantistici. Tratti da: T.A. Halgren, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 730.

TABLE V.
Summary of Comparisons of Conformational Energies Versus Experiment and *Ab Initio* Data (Set 1).

Quantity	MMFF 94	MMFF 94s	CFF 95	CVFF	MSI CHARMm	AMBER*	OPLS*	MM2*	MM3*
No. conformational comparisons	37	37	37	34	36	37	37	37	37
No. <i>ab initio</i> conformers having no local force-field minimum	0	0	0	3	1	0	0	0	0
No. favoring wrong conformer	1	1	5	13	4	8	9	3	3
RMSD vs. Expt	0.37	0.38	1.06	2.36	0.78	1.29	1.68	1.75	0.72
Max. deviation	0.99	0.99	4.80	6.11	2.07	4.60	5.64	7.47	2.57
RMSD vs. "MP4SDQ / TZP"	0.33	0.33	1.17	2.35	0.73	1.37	1.79	1.62	0.79
RMSD vs. GVB-LPM2 / cc-pVTZ(-f)	0.28	0.27	1.13	2.32	0.72	1.35	1.70	1.62	0.76
No. deviations									
1–2 kcal / mol	0	0	4	14	4	7	6	2	4
2–3 kcal / mol	0	0	1	3	2	1	0	0	1
3–5 kcal / mol	0	0	1	4	0	2	4	0	0
5–7 kcal / mol	0	0	0	3	0	0	1	1	0
7–10 kcal / mol	0	0	0	0	0	0	0	1	0

This table summarizes the detailed results in Table I. All energy quantities are in kilocalories / mole. The number of possible conformational comparisons is 37. The *ab initio* reference conformational energies are the MP4SDQ / TZP or GVB-LMP2 / cc-pVTZ(-f) results shown in Table III.

Chapter 4

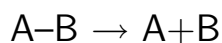
Metodi quantistici per il calcolo delle proprietà elettroniche di sistemi molecolari

La meccanica quantistica è il modello forte della chimica.

Nella sua formulazione *ab initio* o *first principles* le ipotesi a priori sono minime: la materia è costituita da nuclei ed elettroni. I nuclei sono caratterizzati dalla massa e dalla carica nucleare, gli elettroni dalla massa e dalla carica elettronica. L'identificazione di aggregati di atomi che chiamiamo molecole può essere una informazione che si ricava dall'analisi dei risultati ottenuti con un modello quantistico.

Un buon modello deve essere:

- “unbiased”: non deve presupporre ipotesi a priori; il metodo di Hućkel è “biased”, in quanto richiede la conoscenza dello schema di legami.
- unico e ben definito: la procedura per ottenere i risultati è univocamente tracciata;
- continuo: tutte le superfici di potenziale devono essere continue rispetto agli spostamenti dei nuclei;
- “size consistent” il valore dell'energia ed il relativo errore devono crescere in modo proporzionale alle dimensioni del sistema. La size consistency è particolarmente importante quando si devono confrontare risultati per molecole di dimensioni diverse:

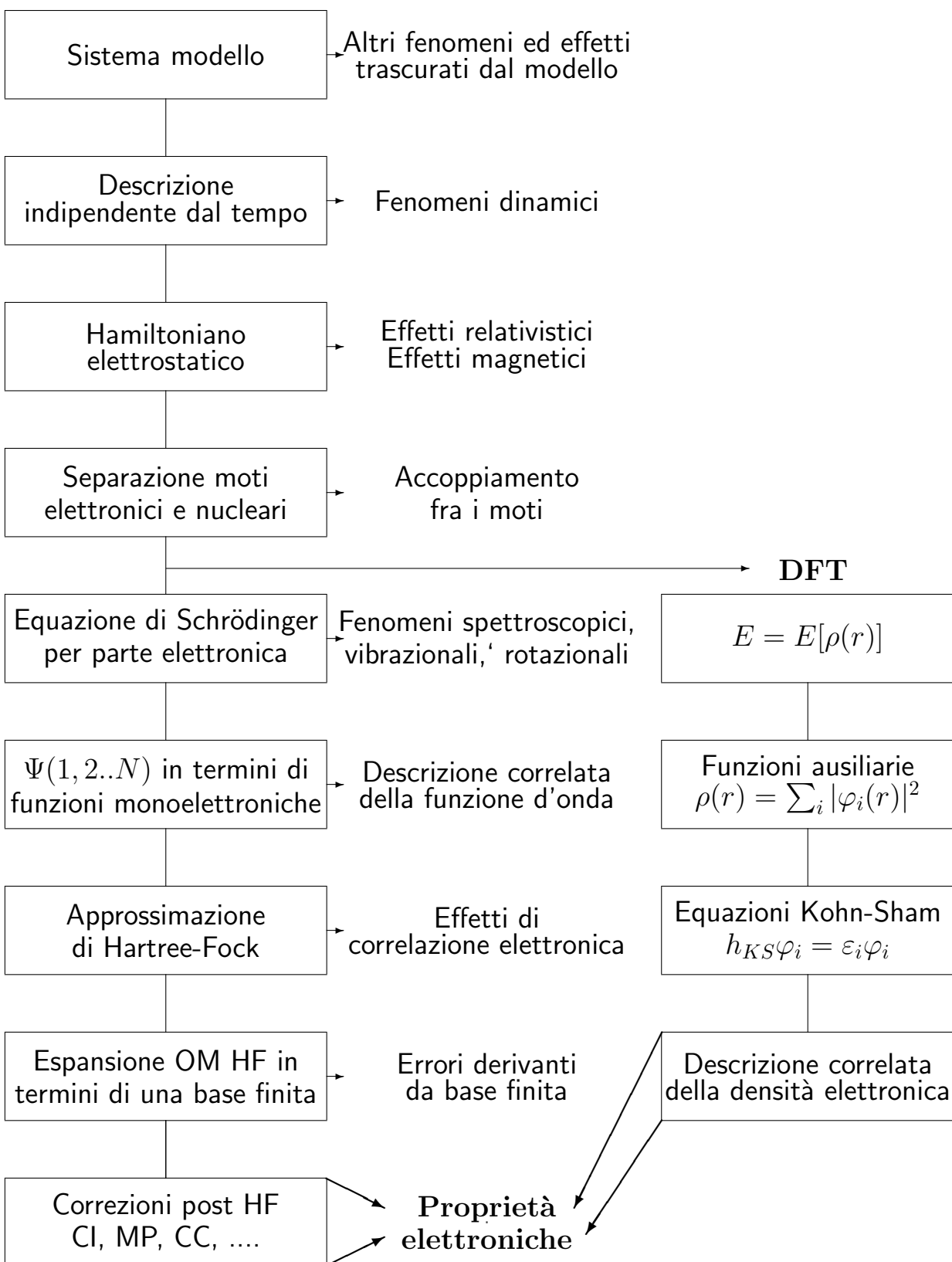


Un caso particolare è la size consistency per sistemi a distanza infinita: in assenza di interazioni intermolecolari, l'energia di due o più molecole a

distanza infinita deve essere uguale alla somma delle energie delle molecole isolate;

- variazionale. Il teorema variazionale definisce un limite inferiore al valore della energia ottenibile con funzioni approssimate.

4.1 L'approssimazione "classica" ai problemi di chimica quantistica



4.2 Postulati della meccanica quantistica

1. Lo stato di un sistema è completamente descritto dalla funzione d'onda (x coordinata; t tempo):

$$\Psi(x, t)$$

Descrivere significa contenere tutte le informazioni necessarie per la determinazione del valore delle osservabili sperimentali. Il significato fisico della funzione d'onda è definito da

$$|\Psi(x, t)|^2 dx$$

probabilità che una misura di coordinate all'istante t riveli la particella nell'elemento di volume dx .

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

integrando su tutto lo spazio vi deve essere certezza di trovare la particella.

2. Tutte le osservabili sono rappresentate da operatori scelti in modo tale da soddisfare le regole di commutazione derivanti dal principio di indeterminazione di Heisenberg:

$$\widehat{x}\widehat{p} - \widehat{p}\widehat{x} = i\hbar \quad \hbar = 1.00545710^{-34} Js$$

l'operatore posizione e l'operatore momento non commutano, e quindi le corrispondenti osservabili, posizione e momento, non sono simultaneamente misurabili in modo esatto:

$$\sigma_p \sigma_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad ; \quad \sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \quad ; \quad \sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Impossibilità di definire una traiettoria. Secondo le equazioni classiche del moto di Newton vale invece:

$$xp - px = 0$$

3. Quando un sistema è descritto da una funzione d'onda Ψ , il valore medio di una osservabile Ω è dato dall'expectation value dell'operatore corrispondente:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\langle \Psi | \widehat{\Omega} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Gli operatori quantistici corrispondenti ad osservabili fisiche sono operatori lineari hermitiani:

$$\langle f | \hat{\Omega} | g \rangle = \langle g | \hat{\Omega} | f \rangle^* ; \quad \int f^*(x) \hat{\Omega} g(x) dx = \int g(x) [\hat{\Omega} f]^*(x) dx$$

Proprietà degli operatori hermitiani:

1. Gli autovalori di operatori hermitiani sono reali;
2. Autostati corrispondenti a diversi autovalori non degeneri di operatori hermitiani sono ortogonali:

$$\begin{aligned} \hat{\Omega} \Psi_n &= \omega_n \Psi_n \quad ; \quad \hat{\Omega} \Psi_m = \omega_m \Psi_m \\ n \neq m &\Rightarrow \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = 0 \end{aligned}$$

Autostati degeneri non sono in generale ortogonali, qualsiasi combinazione lineare è ancora autofunzione corrispondente allo stesso autovalore:

$$\begin{aligned} \hat{\Omega} \psi_n &= \omega_n \psi_n \quad ; \quad \hat{\Omega} \psi_m = \omega_n \psi_m \\ \hat{\Omega}(\psi_n + \psi_m) &= \omega_n \psi_n + \omega_n \psi_m = \omega_n(\psi_n + \psi_m) \end{aligned}$$

3. Se due osservabili possono avere simultaneamente valori precisamente definiti, i corrispondenti operatori devono commutare:

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} &= 0 \\ [\hat{A}, \hat{B}] &= 0 \end{aligned}$$

4.3 Stati stazionari

La funzione d'onda di un sistema evolve nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

Quando l'hamiltoniano non contiene esplicitamente il tempo

$$\hat{H} = \hat{T} + \widehat{V(x)} \Rightarrow \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$$

($\frac{\partial \hat{H}}{\partial t}$ derivata parziale di \hat{H} rispetto al tempo) posso applicare il metodo della separazione delle variabili:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t)$$

sostituisco questa espressione nella equazione precedente e divido per $\psi(x)f(t)$

$$\frac{1}{\psi(x)} \hat{H}\psi(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt}$$

Indicando con E la costante di separazione ottengo due equazioni: la prima è l'equazione di Schrödinger (ES) indipendente dal tempo.

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(x) &= E\psi(x) \\ \frac{df(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} E f(t) \\ df(t) &= -\frac{i}{\hbar} E f(t) dt \\ \Rightarrow f(t) &= e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \\ \Psi(x, t) &= \psi(x) e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \end{aligned}$$

Se conosco la soluzione della ES indipendente dal tempo per l'n-esimo autostato, $\Psi_n(x, t)$, avrò:

$$\begin{aligned} |\Psi_n(x, t)|^2 &= \Psi_n(x, t)^* \Psi_n(x, t) \\ &= \psi_n(x)^* e^{i \frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \\ &= \psi_n(x)^* \psi_n(x) = |\psi_n(x)|^2 \end{aligned}$$

la densità di probabilità è indipendente dal tempo, le funzioni $\psi(x)$ sono dette *funzioni d'onda degli stati stazionari*.

4.4 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Il rapporto fra le masse dei nuclei e quelle degli elettroni è superiore a 1836. Si può ragionevolmente considerare che i nuclei siano fissi in confronto al moto degli elettroni.

- Gli elettroni si muovono in un potenziale generato dai nuclei statico;
- I nuclei risentono del potenziale medio generato dagli elettroni

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{n-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r})$$

Separazione dei moti elettronici e nucleari:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$$

\mathbf{R} , posizione dei nuclei, è un parametro a valori fissi nella funzione elettronica $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$:

$$[\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{n-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

$$[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) = E_{tot}\chi(\mathbf{R})$$

la distribuzione di densità elettronica dipende solo dalla posizione istantanea dei nuclei, non dalla loro velocità.

Risolvendo l'equazione di Schrödinger ottengo una energia elettronica efficace $E(\mathbf{R})$, che dipende dalle coordinate nucleari. Nella approssimazione di Born-Oppenheimer i nuclei si muovono in una superficie di energia potenziale (PES), che è la soluzione della equazione di Schrödinger elettronica e la PES è indipendente dalle masse dei nuclei, è la stessa per tutti gli isotopi.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer non è valida quando vi sono due o più soluzioni diverse della ES molto prossime per il valore dell'energia. Consideriamo la molecola LiF. Fortemente polarizzata, quando i nuclei sono alla distanza di equilibrio la soluzione Li^+F^- è più stabile della soluzione Li F. La molecola dissocia in atomi, a grande distanza la soluzione Li F è più stabile. Ad una certa distanza le due soluzioni si incrociano, ma ciò è proibito, perché hanno la stessa simmetria. Nella regione del crossing proibito, la funzione d'onda passa da ionica a covalente, l'approssimazione di Born-Oppenheimer non è più valida.

La conoscenza della superficie di potenziale $E(\mathbf{R})$ (Potential Energy Surface, PES) è fondamentale per la descrizione quantitativa delle strutture chimiche e dei processi reattivi. La individuazione dei minimi della PES (i gradi di libertà

interna di una molecola di M atomi sono $3M-6$ in una molecola non lineare) è un problema complesso, oggetto di ricerche specifiche. Vedi capitolo 2.3, pagina 11.

4.5 Unità atomiche

La maggior parte dei risultati di calcoli quantistici sono espressi in unità atomiche. Nella tabella che segue sono dati i valori numerici delle grandezze che in unità atomiche valgono 1.

I valori aggiornati di tutte le costanti chimico fisiche si trovano nel sito:

<http://physics.nist.gov/constants>

grandezza	unità di misura atomica	Equivalente SI
massa	massa di un elettrone, m_e	9.1094×10^{-31} kg
carica	carica di un protone, e'	1.6022×10^{-19} C
momento angolare	\hbar costante di Planck/ (2π) , \hbar	1.0546×10^{-34} J s
lunghezza	bohr, raggio della prima orbita di Bohr, $a_0 = \hbar^2 / m_e e'^2$	5.2918×10^{-11} m
energia	hartree, repulsione di due elettroni a distanza di un bohr $E_h = e'^2 / (4\pi\epsilon_0 a_0)$	4.3597×10^{-18} J

4.6 Metodi approssimati di soluzione dell'equazione di Schrödinger

Per sistemi a molti elettroni, atomi o molecole, è impossibile risolvere esattamente l'equazione di Schrödinger, dato che il potenziale di repulsione coulombiana dipende dalla posizione delle due particelle coinvolte, e la densità di probabilità di distribuzione delle coordinate è nota solo se è nota la funzione d'onda. Si deve perciò ricorrere a metodi approssimati: i più importanti sono il metodo variazionale ed il metodo delle perturbazioni.

Il metodo variazionale

Il metodo variazionale si basa sul *teorema variazionale*: dato un operatore hamiltoniano non dipendente dal tempo, \hat{H} , ed una funzione ϕ normalizzabile, si può dimostrare che:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = E[\phi] \geq E_0 \quad ; \quad E_0 = \frac{\int \phi_0^* \hat{H} \phi_0 d\tau}{\int \phi_0^* \phi_0 d\tau}$$

E_0 è l'energia dello stato fondamentale, ottenuta come valor medio dell'operatore hamiltoniano, calcolato rispetto alla funzione d'onda esatta ϕ_0 . Se la funzione approssimata ϕ è funzione di parametri $\{\underline{C}\}$, $\phi\{\underline{C}\}$, anche il valore dell'energia sarà funzione degli stessi parametri: $E \equiv E\{\underline{C}\}$. I valori dei parametri $\{\underline{C}\}$ (c_1, c_2, c_3, \dots) corrispondenti al minimo della funzione $E(\underline{C})$ forniranno la migliore funzione d'onda approssimata della forma analitica data.

Il *metodo variazionale* consiste nella determinazione della migliore funzione d'onda approssimata, $\phi(\underline{C})$ (\underline{C} parametro) ricercando le condizioni di minimo dell'energia $E(\underline{C})$, calcolata come valore medio dell'hamiltoniano rispetto alla stessa funzione. I valori dei parametri che forniscono la minima energia vengono determinati cercando gli zeri della derivata prima dell'energia rispetto ai parametri stessi:

$$\frac{\partial E(\underline{C})}{\partial c_1} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial E(\underline{C})}{\partial c_2} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial E(\underline{C})}{\partial c_3} = 0 \quad \dots$$

L'importanza del metodo variazionale è dovuta alla possibilità di stabilire un criterio certo per valutare la qualità di una funzione approssimata: più bassa è l'energia, migliore è la funzione. Una funzione ottimizzata con il metodo variazionale non può fornire una energia più bassa di quella che si otterrebbe usando la funzione d'onda esatta. Il valore dell'energia misura la qualità della funzione d'onda.

Il metodo variazionale lineare

Una applicazione particolare del metodo variazionale è la ricerca della migliore funzione approssimata, espressa come combinazione lineare di m funzioni note dette *funzioni base*:

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu} \chi_{\mu}$$

Il metodo variazionale è detto "lineare", dato che la funzione approssimata è funzione lineare dei parametri, e permette di calcolare i coefficienti della combinazione lineare che forniscono la migliore funzione approssimata. Se il set di funzioni usate per l'espansione lineare è completo, la funzione approssimata è "esatta", dato l'hamiltoniano.

Il metodo variazionale lineare è alla base del metodo MO-LCAO (Molecular Orbitals as Linear Combination of Atomic Orbitals), che permette di calcolare la funzione d'onda di sistemi con molti elettroni.

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$

La ricerca degli zeri delle derivate parziali di $E(C)$ rispetto ai coefficienti della combinazione lineare si traduce nella soluzione della equazione matriciale:

$$HC = SCE$$

in cui H e' la matrice hamiltoniana, rappresentazione dell'operatore hamiltoniano nella base delle funzioni base,

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \hat{H} \chi_{\nu} d\mathbf{r}$$

S e' la matrice di sovrapposizione fra le funzioni base,

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\mathbf{r}$$

C e' la matrice dei coefficienti della combinazione lineare, E è una matrice diagonale che fornisce le energie monoelettroniche permesse al sistema..

Il metodo delle perturbazioni

Sia dato un operatore hamiltoniano non dipendente dal tempo, \hat{H} , ki cui non è possibile calcolare autofunzioni ed autovalori risolvendo l'equazione di Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k$$

Supponiamo sia possibile scrivere l'operatore come somma di due contributi:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'$$

in cui \hat{H}^0 è l'hamiltoniano per il sistema imperturbato, di cui si possono calcolare esattamente autovalori ed autofunzioni:

$$\hat{H}^0\Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\Psi_k^{(0)}$$

Le autofunzioni dell'hamiltoniano imperturbato formano un set completo, (dato che \hat{H}^0 è un operatore hermitiano), che può essere reso ortogonale. \hat{H}' è la perturbazione: la premessa del metodo delle perturbazioni è che i suoi effetti siano piccoli rispetto a quelli di \hat{H}^0 . λ è un parametro che determina la forza della perturbazione:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \hat{H} = \hat{H}^0$$

Quando la perturbazione cresce da 0 ad un valore finito, l'energia e la funzione d'onda devono modificarsi in modo continuo, e possono essere scritte come una espansione di Taylor in potenze del parametro perturbativo λ :

$$E_k = \lambda^0 E_k^{(0)} + \lambda^1 E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots = E_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_k^{(j)} \quad (4.1)$$

$$\Psi_k = \lambda^0 \Psi_k^{(0)} + \lambda^1 \Psi_k^{(1)} + \lambda^2 \Psi_k^{(2)} + \dots = \lambda^0 \Psi_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_k^{(j)} \quad (4.2)$$

$E_k^{(1)}, E_k^{(2)}, \dots$ sono dette correzione perturbativa dell'energia al primo ordine, al secondo ordine, e così via.

L'equazione d'onda del k-esimo stato perturbato diventa:

$$(\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}') \left(\Psi_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_k^{(j)} \right) = \left(\lambda^0 E_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_k^{(j)} \right) \left(\Psi_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_k^{(j)} \right) = 0$$

Raccolgo i termini per potenze ascendenti di λ :

$$\begin{aligned} & \lambda^0 (\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) \Psi_k^{(0)} + \lambda^1 (\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) \Psi_k^{(1)} + (\hat{H}^1 - E_k^{(1)}) \Psi_k^{(0)} + \\ & \lambda^2 (\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) \Psi_k^{(2)} + (\hat{H}^1 - E_k^{(1)}) \Psi_k^{(1)} + -E_k^{(2)} \Psi_k^{(0)} + \dots = 0 \end{aligned}$$

Per valori di λ diversi da zero, l'equazione è soddisfatta solo se tutti i coefficienti di λ sono uguali a zero. Ottengo un set di equazioni, le cui incognite sono le correzioni perturbative all'energia ed alla funzione d'onda.

$$\begin{aligned}\lambda^0(\hat{H}^0 - E_k^{(0)})\Psi_k^{(0)} &= 0 \\ (\hat{H}^0 - E_k^{(0)})\Psi_k^{(1)} + (\hat{H}^1 - E_k^{(1)})\Psi_k^{(0)} &= 0 \\ (\hat{H}^0 - E_k^{(0)})\Psi_k^{(2)} + (\hat{H}^1 - E_k^{(1)})\Psi_k^{(1)} - E_k^{(2)}\Psi_k^{(0)} &= 0\end{aligned}$$

La n-esima equazione avrà la forma:

$$(\hat{H}^0 - E_k^{(0)})\Psi_k^{(n)} + \hat{H}^1\Psi_k^{(n-1)} - \sum_{j=0}^{n-1} E_k^{(n-j)}\Psi_k^{(j)} = 0$$

Le equazioni perturbative di ordine 0, (1), (2), ..., possono essere risolte consecutivamente. L'equazione di ordine zero non è altro che l'equazione per il sistema imperturbato. L'equazione al primo ordine contiene due incognite: $E_k^{(1)}$, correzione perturbativa al primo ordine dell'energia, e $\Psi_k^{(1)}$, correzione al primo ordine della funzione d'onda.

L'energia perturbativa di ordine n può essere ottenuta moltiplicando a sinistra per $\Psi_k^{(0)}$, ed integrando;

$$\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^0 - E_k^{(0)} | \Psi_k^{(n)} \rangle + \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_k^{(n-1)} \rangle - \sum_{j=0}^{n-1} E_k^{(n-j)} \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_k^{(j)} \rangle = 0$$

Applico la turn-over rule, per cui $\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_k^{(n)} \rangle = \langle \Psi_k^{(n)} | \hat{H}^0 | \Psi_k^{(0)} \rangle^*$

$$\langle (\hat{H}^0 - E_k^{(0)})\Psi_k^{(0)} | \Psi_k^{(n)} \rangle + \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_k^{(n-1)} \rangle - \sum_{j=0}^{n-1} E_k^{(n-j)} \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_k^{(j)} \rangle = 0$$

È conveniente scegliere le funzioni d'onda perturbate ortonormali alla funzione d'onda imperturbata (normalizzazione intermedia):

$$\langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_k^{(n)} \rangle = \delta_{0n}$$

In questo caso l'espressione precedente si riduce a:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_k^{(n-1)} \rangle &= E_k^{(n)} \\ E_k^{(1)} &= \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_k^{(0)} \rangle\end{aligned}$$

L'energia perturbativa al primo ordine può essere calcolata nota la funzione d'onda imperturbata e la correzione perturbativa \hat{H}^1 all'hamiltoniano. Si può dimostrare che la conoscenza della funzione d'onda perturbata di ordine n è sufficiente per calcolare la correzione E^{2n+1} all'energia del sistema.

Tecnica di soluzione Rayleigh-Schrödinger delle equazioni perturbative

Finora si è trattato di quantità indeterminate, correzioni all'energia e alla funzione d'onda. Vediamo ora un metodo di soluzione delle equazioni perturbative basato sulla espansione della funzione perturbata nel set ortonormale completo delle autofunzioni dello stato imperturbato:

$$\Psi_k^n = \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^n \Psi_i^0$$

La forma delle equazioni perturbative diventa:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E_k^{(0)})\Psi_k^{(0)} &= 0 \\ (\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} \Psi_i^0 + (\hat{H}^1 - E_k^{(1)})\Psi_k^{(0)} &= 0 \\ (\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(2)} \Psi_i^0 + (\hat{H}^1 - E_k^{(1)}) \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} \Psi_i^0 + E_k^{(2)}\Psi_k^{(0)} &= 0 \end{aligned}$$

Moltiplico a sinistra per Ψ_k^0 la seconda equazione ed integro:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_k^0 | \hat{H}^0 | \Psi_i^0 \rangle}_{E_i^{(0)} \langle \Psi_k^0 | \Psi_i^0 \rangle} - E_k^{(0)} \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_k^0 | \Psi_i^0 \rangle}_{\delta_{ki}} + \\ \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^1 | \Psi_k^0 \rangle - E_k^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_k^0 | \Psi_k^0 \rangle}_1 = 0 \end{aligned}$$

Risulta quindi:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} \underbrace{(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})}_{1-\delta_{ik}} \underbrace{\langle \Psi_k^0 | \Psi_i^0 \rangle}_{\delta_{ki}} + \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^1 | \Psi_k^0 \rangle &= E_k^{(1)} \\ E_k^{(1)} &= \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^1 | \Psi_k^0 \rangle \end{aligned}$$

La correzione perturbativa al primo ordine è il valor medio dell'operatore perturbativo \hat{H}^1 rispetto alla funzione d'onda imperturbata.

Per conoscere la funzione d'onda perturbata corrispondente, si devono calcolare i coefficienti $c_{ik}^{(1)}$ della espansione.

Il generico coefficiente $c_{mk}^{(1)}$ si ottiene moltiplicando la seconda equazione a sinistra per Ψ_m^0 ($m \neq k$) ed integrando:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} \langle \Psi_m^0 | \hat{H}^0 - E_k^{(0)} | \Psi_i^0 \rangle + \langle \Psi_m^0 | \hat{H}^{(1)} - E_k^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle &= 0 \\ \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} [\langle \Psi_m^0 | \hat{H}^0 | \Psi_i^0 \rangle - E_k^{(0)} \langle \Psi_m^0 | \Psi_i^0 \rangle] + \langle \Psi_m^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle + \\ \underbrace{E_k^{(1)} \langle \Psi_m^0 | \Psi_k^0 \rangle}_{\delta_{mk}} &= 0 \end{aligned}$$

Risulta quindi:

$$c_{mk}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_m^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

La funzione d'onda perturbata al primo ordine per il k-esimo stato sarà:

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \sum_{m \neq k}^{\infty} \frac{\langle \Psi_m^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^0$$

Un generico stato contribuisce alla correzione della funzione d'onda tanto più quanto più la sua energia è prossima a quella dello stato k-esimo considerato. In base a questa considerazione è possibile troncare la sommatoria dopo un numero di termini che dipende dallo spettro di autovalori dell'hamiltoniano imperturbato.

Per ottenere $E_k^{(2)}$, correzione perturbativa al secondo ordine, moltiplichiamo la terza equazione a sinistra per $\Psi_k^{(0)}$ ed integriamo:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(2)} \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^0 - E_k^{(0)} | \Psi_i^0 \rangle + \\ \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^{(1)} - E_k^{(1)} | \Psi_i^0 \rangle + \langle \Psi_k^0 | E_k^{(2)} | \Psi_k^0 \rangle = 0 \\ \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(2)} [\langle \Psi_k^0 | \hat{H}^0 | \Psi_i^0 \rangle - E_k^{(0)} \langle \Psi_k^0 | \Psi_i^0 \rangle] + \\ \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} [\langle \Psi_k^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^0 \rangle - E_k^{(1)} \langle \Psi_k^0 | \Psi_i^0 \rangle] - E_k^{(2)} = 0 \end{aligned}$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(2)} \underbrace{[E_i^{(0)} - E_k^{(0)}]}_{1-\delta_{ik}} \underbrace{\langle \Psi_k^0 | \Psi_i^0 \rangle}_{\delta_{ik}} + \quad (4.3)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} c_{ik}^{(1)} [E_k^{(1)} \delta_{ki} - \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^0 \rangle] \quad (4.4)$$

Tenendo presente l'espressione di $c_{ik}^{(1)}$ otteniamo:

$$E_k^{(2)} = \sum_{i=0, i \neq k}^{\infty} \frac{\langle \Psi_k^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^0 \rangle \langle \Psi_i^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})}$$

Usando la notazione:

$$H_{ik}^{(1)} = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle$$

l'espressione della correzione all'energia al secondo ordine diventa:

$$E_k^{(2)} = \sum_{i=0, i \neq k}^{\infty} \frac{H_{ki}^{(1)} H_{ik}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

L'espressione di $E_k^{(2)}$ contiene una miscela di tutti gli stati con quello di interesse, la sua valutazione richiederebbe la conoscenza di *tutte* le autofunzioni del sistema imperturbato. Non è necessaria conoscere la funzione d'onda perturbata.

Quando non è necessario un calcolo esatto, si può adottare la *CLOSURE APPROXIMATION*. Essa consiste nell'assumere che tutti gli stati eccitati che si miscelano in modo significativo con lo stato fondamentale abbiano energie molto prossime, e sia possibile quindi definire una energia "*media*" di eccitazione, Δ :

$$E_k^{(2)} = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=0, i \neq k}^{\infty} H_{ki}^{(1)} H_{ik}^{(1)}$$

Sommando e sottraendo $H_{kk}^{(1)} H_{kk}^{(1)}$, posso sfruttare la completezza del set di autofunzioni dell'hamiltoniano imperturbato, $\sum_{i=0}^{\infty} |\Psi_i^0\rangle \langle \Psi_i^0| = I$, si ottiene:

$$E_k^{(2)} = \frac{1}{\Delta} \left[\langle \Psi_k^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle - \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k^0 \rangle \right]$$

L'espressione fra parentesi può essere vista come lo scarto quadratico medio della perturbazione.

Applicazione della teoria delle perturbazioni

Le forze di dispersione o di London

Le forze di dispersione sono forze intermolecolari attrattive che agiscono anche fra molecole non polari. Queste forze hanno origine nella correlazione fra le fluttuazioni della densità elettronica di molecole vicine. Consideriamo un sistema costituito da due molecole non polari, ad esempio due molecole di gas raro. La fluttuazione della densità elettronica nella molecola A causa la comparsa di un dipolo istantaneo. Questo dipolo genera un campo che polarizza gli elettroni della molecola B. L'energia del sistema si abbassa, a causa della interazione attrattiva fra i due dipoli.

Ma esiste un dipolo istantaneo non nullo, quando il dipolo permanente è nullo? L'operatore corrispondente alla misura della deviazione quadratica media del momento di dipolo elettrico $\underline{d} = e\mathbf{r}$ dal suo valore medio $\underline{\mu}$ è:

$$(\underline{d} - \underline{\mu})^2$$

L'expectation value di questo operatore è dato da:

$$\langle (\underline{d} - \underline{\mu})^2 \rangle = \langle \underline{d} \rangle^2 + \underline{\mu}^2 - 2\underline{\mu} \langle \underline{d} \rangle = \langle \underline{d} \rangle^2 - \underline{\mu}^2$$

il momento di dipolo permanente può essere nullo, ma $\langle \underline{d} \rangle^2 = e \langle \underline{r} \rangle^2$ non è mai nullo.

Supponendo che l'interazione attrattiva fra la molecola A la molecola B sia dovuta all'attrazione fra dipoli, calcoliamo l'energia di interazione con il metodo delle perturbazioni.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \\ \hat{H}^{(0)} &= \hat{H}_A^{(0)} + \hat{H}_B^{(0)} \\ \hat{H}_A^{(0)} \Psi_i^{(0)}(A) &= E_i^0 \Psi_i^{(0)}(A) \\ \hat{H}_B^{(0)} \Psi_j^{(0)}(B) &= E_j^0 \Psi_j^{(0)}(B) \\ E_{ij}^0 &= E_i^0 + E_j^0 \\ \Psi_{ij}^{(0)} &= \Psi_i^{(0)}(A) \Psi_j^{(0)}(B)\end{aligned}$$

L'energia dello stato imperturbato è la somma delle energie dei due sistemi non interagenti, la funzione d'onda il prodotto delle funzioni d'onda dei due sistemi non interagenti.

Se i due sistemi si trovano ad una distanza R, l'hamiltoniano perturbativo ha la forma:

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ \underline{d}_A \cdot \underline{d}_B - 3 \underline{d}_A \cdot \frac{\underline{R} \cdot \underline{R}}{R^2} \cdot \underline{d}_B \right\}$$

La correzione perturbativa all'energia al primo ordine è:

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= \langle \Psi_{00}^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{00}^0 \rangle = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ \langle \Psi_{00}^0 | \underline{d}_A \cdot \underline{d}_B | \Psi_{00}^0 \rangle - 3 \langle \Psi_{00}^0 | \underline{d}_A \cdot \frac{\underline{R} \cdot \underline{R}}{R^2} \underline{d}_B | \Psi_{00}^0 \rangle \right\} = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ \langle \Psi_0^0(A) | \underline{d}_A | \Psi_0^0(A) \rangle \langle \Psi_0^0(B) | \underline{d}_B | \Psi_0^0(B) \rangle + \right. \\ &\quad \left. 3 \langle \Psi_0^0(A) | \underline{d}_A | \Psi_0^0(A) \rangle \frac{\underline{R} \cdot \underline{R}}{R^2} \langle \Psi_0^0(B) | \underline{d}_B | \Psi_0^0(B) \rangle \right\}\end{aligned}$$

Ricordando che $\langle \Psi_0^0(A) | \underline{d}_A | \Psi_0^0(A) \rangle = \underline{\mu}_A$, si ottiene:

$$E^{(1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ \underline{\mu}_A \cdot \underline{\mu}_B - 3 \underline{\mu}_A \cdot \frac{\underline{R} \cdot \underline{R}}{R^2} \underline{\mu}_B \right\}$$

Nel caso di molecole prive di dipolo permanente la correzione perturbativa al primo ordine è nulla.

Per calcolare la correzione perturbativa al secondo ordine è necessario conoscere tutti gli autostati Ψ_{ij}^0 dell'hamiltoniano imperturbato $\hat{H}^{(0)}$:

$$E^{(2)} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 \sum'_{i,j} \frac{\langle \Psi_{00}^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{ij}^0 \rangle \langle \Psi_{ij}^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{00}^0 \rangle}{E_{00}^0 - E_{ij}^0}$$

Indico con il simbolo $\Delta_{ij} = E_{ij}^0 - E_{00}^0$, > 0 , dato che E_{00}^0 , energia dello stato fondamentale, è minore dell'energia E_{ij}^0 , stato eccitato.

$$E^{(2)} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^6} \sum'_{i,j} \Delta_{ij}^{-1} \langle 00 | \hat{H}^{(1)} | ij \rangle \langle ij | \hat{H}^{(1)} | 00 \rangle$$

Il calcolo degli integrali è complesso, occorre tenere conto della libera rotazione delle molecole. Il risultato è:

$$E^{(2)} = - \frac{1}{24\pi^2\epsilon_0^2 R^6} \sum'_{i,j} \Delta_{ij}^{-1} \langle 0 | \underline{d}_A | i \rangle \langle i | \underline{d}_A | 0 \rangle \cdot \langle 0 | \underline{d}_B | j \rangle \langle j | \underline{d}_B | 0 \rangle$$

Applicando la *closure approximation*, e la definizione di completezza del set degli autostati dell'operatore imperturbato ottengo:

$$E^{(2)} = - \frac{\Delta^{-1}}{24\pi^2\epsilon_0^2 R^6} \langle 0 | \underline{d}_A^2 | 0 \rangle \langle 0 | \underline{d}_B^2 | 0 \rangle$$

La correzione perturbativa al secondo ordine dipende dalla fluttuazione quadratica media del momento di dipolo dei due sistemi isolati.

La polarizzabilità di una molecola è la misura della capacità della molecola di rispondere alla applicazione di un campo elettrico acquistando un dipolo elettrico. La polarizzabilità può essere calcolata con la formula:

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum'_n \Delta_n^{-1} \langle 0 | \underline{d} | n \rangle \langle n | \underline{d} | 0 \rangle \approx \frac{2}{3} \Delta^{-1} \langle 0 | \underline{d}^2 | 0 \rangle = \frac{2}{3} \Delta^{-1} e \langle 0 | r^2 | 0 \rangle$$

Inserendo l'espressione della polarizzabilità in $E^{(2)}$ ottengo:

$$E^{(2)} = - \frac{3}{32} \frac{\Delta_A^{-1} \Delta_B^{-1}}{\pi^2 \epsilon_0^2 R^6 \Delta} \alpha(A) \alpha(B)$$

Δ_A e Δ_B sono le energie di eccitazione medie dei due sistemi isolati. Tanto più due molecole sono polarizzabili, tanto più alta è l'energia di interazione.

Teoria delle perturbazioni per stati degeneri

Supponiamo che l'hamiltoniano non perturbato abbia autofunzioni n volte degeneri, cioè che all'autovalore E_k^0 corrispondano n_k autofunzioni. Ad esempio, i valori dei livelli energetici di un elettrone in un atomo di idrogeno, funzione del numero quantico principale n , sono n^2 volte degeneri ($n = 2, \rightarrow 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$).

Queste autofunzioni non sono in generale ortogonali fra di loro, ma ogni combinazione lineare delle n autofunzioni degeneri è ancora autofunzione di $\hat{H}^{(0)}$ corrispondente allo stesso autovalore E_k^0 .

$$\Phi_{km} = \sum_{j=1}^{n_k} \Psi_{kj}^0 c_{jm}$$

$$\hat{H}^{(0)} \Phi_{km} = \hat{H}^{(0)} \sum_{j=1}^{n_k} \Psi_{kj}^0 c_{jm} = E_k^0 \sum_{j=1}^{n_k} \Psi_{kj}^0 c_{jm} = E_k^0 \Phi_{km}$$

L'applicazione di una perturbazione può rimuovere la degenerazione, spesso in seguito alla modifica della simmetria del sistema indotta dalla perturbazione. un esempio è la rimozione della degenerazione dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno (n^2 volte degeneri, essendo n il numero quantico principale) per applicazione di un campo elettrico o magnetico.

Supponiamo che il k -esimo livello sia n_k volte degenerare, e che ognuna delle n_k autofunzioni, $\Psi_{k1}^0, \Psi_{k2}^0, \Psi_{k3}^0, \dots, \Psi_{kn_k}^0$ soddisfi l'equazione:

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_{kj}^0 = E_k^0 \Psi_{kj}^0$$

L'espansione perturbativa in termini del parametro λ diventa:

$$\Psi_{km} = \Phi_{km}^0 + \sum_j \lambda^j \Psi_{km}^{(j)}$$

$$E_{km} = E_k^0 + \sum_j \lambda^j E_k^{(j)}$$

L'equazione di Schrödinger per il sistema perturbato diventa:

$$\hat{H} \Psi_{km} = E_{km} \Psi_{km}$$

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}) \left(\Phi_{km}^0 + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_{km}^{(j)} \right) = \left(E_k^0 + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_k^{(j)} \right) \left(\Phi_{km}^0 + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_{km}^{(j)} \right)$$

Eseguo la moltiplicazione e raccolgo i coefficienti delle potenze successive di λ

$$(\hat{H}^{(0)} - E_k^0) \Phi_{km}^0 + \lambda [(\hat{H}^{(1)} - E_{km}^{(1)}) \Phi_{km}^0 + (\hat{H}^{(0)} - E_k^0) \Psi_{km}^{(1)} + \lambda^2 [(\hat{H}^{(1)} - E_{km}^{(1)}) \Psi_{km}^{(1)}] + \dots] = 0$$

Affinché la somma sia uguale a zero, devono essere uguali a zero tutti i coefficienti delle potenze di λ :

$$(\hat{H}^{(0)} - E_k^0) \Phi_{km}^0 = 0$$

$$(\hat{H}^{(1)} - E_{km}^{(1)}) \Phi_{km}^0 + (\hat{H}^{(0)} - E_k^0) \Psi_{km}^{(1)} = 0$$

$$(\hat{H}^{(1)} - E_{km}^{(1)}) \Psi_{km}^{(1)} = 0$$

In modo analogo alla tecnica di soluzione vista per gli stati non degeneri, si esprime la correzione del primo ordine alla funzione d'onda come combinazione lineare delle autofunzioni dell'hamiltoniano imperturbato.

$$\Psi_{km}^{(1)} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{n_j} a_{km,ij}^{(1)} \Psi_{ij}^0$$

i indice che indica i livelli energetici;

n_i degenerazione del livello i -esimo

$a_{km,ij}$ coefficiente della j -esima funzione corrispondente al livello degenerare i -esimo, per costruire la correzione del primo ordine alla k -esima funzione dello stato imperturbato, combinazione lineare m -esima.

$$\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{n_j} a_{km,ij}^{(1)} (\hat{H}^{(0)} - E_k^0) \Psi_{ij}^0 = \sum_{k=1}^{n_k} c_{jm} (E_{km}^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) \Psi_{kj}^0$$

Per ricavare $E_{km}^{(1)}$, moltiplico a sinistra per Ψ_{kl}^0 , e integro:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{n_j} a_{km,ij}^{(1)} \underbrace{(E_i^0 - E_k^0)}_{(1-\delta_{ij})} \underbrace{\langle \Psi_{kl}^0 | \Psi_{ij}^0 \rangle}_{\delta_{ki}} = \quad (4.5)$$

$$\sum_{k=1}^{n_k} c_{jm} \left[E_{km}^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_{kl}^0 | \Psi_{kj}^0 \rangle}_{S_{klj}} - \langle \Psi_{kl}^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{ij}^0 \rangle \right] \quad (4.6)$$

Gli stati Ψ_{kl}^0 e Ψ_{ij}^0 sono certamente ortogonali, dato che corrispondono ad autovalori diversi, k e j ; le funzioni Ψ_{kl}^0 e Ψ_{kj}^0 non sono necessariamente ortogonali, dato che corrispondono allo stesso autovalore. Nella equazione 4.6, il termine a sinistra del segno $=$ è nullo, risulta quindi:

$$\sum_{k=1}^{n_k} c_{jm} \left[-E_{km}^{(1)} S_{klj} + \langle \Psi_{kl}^0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{ij}^0 \rangle \right] = 0$$

La condizione di zero si trova risolvendo un sistema di n_k equazioni, le cui n_k radici $E_{km}^{(1)}$ non sono necessariamente distinte.

Le soluzioni non banali del sistema di n_k equazioni corrispondono agli zeri del determinante

$$\det | H_{klj}^{(1)} - E_{km}^{(1)} S_{klj} |$$

$H_{klj}^{(1)}$ è la rappresentazione dell'operatore perturbativo $\hat{H}^{(1)}$ nella base delle funzioni degeneri Ψ_{kj}^0 . Nel caso di autovalore non degeneri, si ha una sola equazione, che corrisponde a quella ricavata per stati non degeneri.

Esercizi.

- Risoluzione della degenerazione con applicazione di un campo elettrico ad una particella in una buca di potenziale di forma cubica.
- Risoluzione della degenerazione del livello E_2 dell'atomo di idrogeno per applicazione di un campo elettrico.

4.7 Il metodo Hartree-Fock

- La funzione d'onda multielettronica $\Psi(1, 2, 3, \dots, N)$ è descritta in termini di funzioni monoelettroniche, spin-orbitali (q_i coordinata spaziale, σ_i coordinata di spin):

$$\phi_i(q_i, \sigma_i) \equiv [\phi_i(\tau_i)]$$

Se si esprime la funzione d'onda come prodotto di N funzioni monoelettroniche, *prodotto di Hartree*:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \prod_i^N \phi_i(q_i, \sigma_i) \quad |\Psi(1, 2, \dots, N)|^2 d\tau = \prod_i^N |\phi_i(q_i, \sigma_i)|^2 d\tau_i$$

La distribuzione di probabilità degli N elettroni è pari al prodotto della distribuzione di probabilità dei singoli elettroni. Gli elettroni sono indipendenti, non esiste correlazione fra i moti degli elettroni.

- L'operatore Hamiltoniano tiene conto solo delle interazioni coulombiane. L'hamiltoniano *elettrostatico* ha la forma (in unità atomiche):

$$\hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \underbrace{-1/2 \sum_i^N \nabla_i^2}_1 - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{ia}}}_2 + \underbrace{\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_3 + \underbrace{\sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_4$$

1. operatore energia cinetica in unità atomiche
2. interazione elettrostatica attrattiva fra N elettroni e M nuclei
3. interazione elettrostatica repulsiva fra gli N elettroni
4. interazione elettrostatica repulsiva fra M nuclei

L'operatore hamiltoniano elettrostatico non tiene conto di:

- interazioni magnetiche. Vengono trattate a posteriori con tecniche perturbative.
- effetti relativistici. Non coinvolgono gli elettroni di valenza. Ad esempio il potenziale di ionizzazione è la differenza di energia fra uno ione e l'atomo neutro:

$$IP = E^+ - E^0 = (E^{+'} + E_R^{+'}) - (E^{0'} + E_R^{0'}) \simeq E^{+'} - E^{0'}$$

Il contributo relativistico all'energia è uguale nello ione e nell'atomo neutro (non valido se considero l'estrazione di elettroni di core di atomi pesanti).

4.8 Principio di antisimmetria

Tutte le particelle fondamentali, identiche ed indistinguibili, sono descritte da funzioni d'onda che sono simmetriche o antisimmetriche rispetto alla operazione di scambio di due particelle (\hat{P}_{ij} operatore di scambio fra la particella i e la particella j):

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \pm\Psi$$

$+\Psi$ bosoni, hanno spin intero, il loro comportamento collettivo è descritto dalla statistica di Bose-Einstein (Es.: fotone, deutrone);

$-\Psi$ fermioni, hanno spin semiintero, il loro comportamento collettivo è descritto dalla statistica di Fermi-Dirac (Es.: elettroni, protoni, neutroni)

Il semplice prodotto di funzioni monoelettroniche non soddisfa il principio di antisimmetria. Per ottenere una funzione antisimmetrica rispetto allo scambio di due particelle, gli spin orbitali sono organizzati sotto forma di un determinante, detto *determinante di Slater*:

$$\Phi(1, 2, 3, \dots, N) = (N!)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_i(1) & \dots & \phi_j(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_i(2) & \dots & \phi_j(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(i) & \phi_2(i) & \dots & \phi_i(i) & \dots & \phi_j(i) & \dots & \phi_N(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(j) & \phi_2(j) & \dots & \phi_i(j) & \dots & \phi_j(j) & \dots & \phi_N(j) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_i(N) & \dots & \phi_j(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

Il determinante di Slater può essere visto come il risultato della applicazione di un operatore di antisimmetrizzazione su di un prodotto di spin-orbitali (prodotto di Hartree):

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A} \prod_i \phi_i(i) \quad \hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N!} (-1)^p \hat{P}$$

p , parità della P -esima permutazione.

Una funzione multielettronica monodeterminantale:

- ha la corretta simmetria. Lo scambio di due elettroni corrisponde allo scambio di due righe: il determinante cambia di segno;
- soddisfa il principio di esclusione di Pauli: se due elettroni sono descritti dallo stesso spin-orbitale, due colonne sono uguali, ed il determinante si annulla;

- non è modificata se ad una riga del determinante viene aggiunto un multiplo di qualsiasi altra riga → un set di spin-orbitali definisce in modo univoco una funzione d'onda (non vale la proposizione inversa);
- è invariante rispetto ad una trasformazione unitaria degli spin-orbitali. Questa proprietà viene sfruttata per una lettura “chimica” della funzione d'onda, eseguendo la trasformazione unitaria che rende massima la localizzazione degli MO.

4.9 Autofunzioni degli operatori di spin \hat{S}_z e \hat{S}^2

Il momento angolare totale J è una costante del moto. L'accoppiamento di Russel-Saunders considera come costanti del moto le singole componenti del momento angolare, il momento angolare orbitale L , ed il momento angolare di spin S . L'operatore hamiltoniano non contiene termini che permettano scambio di momento angolare, gli operatori di spin devono commutare con l'operatore hamiltoniano, le autofunzioni esatte dell'hamiltoniano sono anche autofunzioni degli operatori di spin, \hat{S}_z e \hat{S}^2 .

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \Psi_{esatta} &= M_S \Psi_{esatta} \\ \hat{S}^2 \Psi_{esatta} &= S(S+1) \Psi_{esatta}\end{aligned}$$

S ed M_S sono lo spin totale e la componente lungo z dello stato descritto. Nel caso di una funzione d'onda mono-determinantale si ha:

$$\hat{S}_z \Phi = \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \Phi \quad (4.7)$$

$$\hat{S}^2 \Phi = \frac{1}{2} \left[N + \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta)^2 \right] \Phi + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_i \sum_j}_{\sigma_i \neq \sigma_j} \Phi_{ij} \quad (4.8)$$

Φ_{ij} è il determinante che si ottiene da Φ scambiando gli stati di spin degli spin-orbitali i e j . Un singolo determinante di Slater è autofunzione di \hat{S}_z , ma non è in generale autofunzione di \hat{S}^2 . Lo è in due casi, quando non vi sono termini nella sommatoria (non esistono spin-orbitali per cui $\sigma_i \neq \sigma_j$), e quando $\Phi_{ij} = \text{costante} \Phi$:

$$\boxed{n_\alpha = n_\beta} \quad \Phi_{ij} = -\Phi$$

Sistemi a guscio chiuso, con numero pari di elettroni, possono essere descritti da una forma particolare di determinante che corrisponde alla configurazione

detta *CLOSED SHELL*: un numero pari di elettroni, N , è descritto da $N/2$ di orbitali (notazione: $\varphi \equiv \varphi\alpha; \bar{\varphi} \equiv \varphi\beta$)

$$\begin{aligned}\phi_k(i) &= \varphi_k(i)\alpha(i) \\ \bar{\phi}_k(i+1) &= \varphi_k(i+1)\beta(i+1) \\ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \underbrace{\Phi_{ij}}_{\sigma_i \neq \sigma_j} &= -\frac{1}{2}N\Phi \\ \hat{S}^2\Phi &= 0\Phi\end{aligned}$$

Un determinante con una configurazione *closed shell* corrisponde a $S = 0$, descrive perciò uno stato di singoletto (molteplicità $2S + 1 = 1$). Il metodo è detto **RHF** (Restricted Hartree-Fock). I livelli energetici associati alle coppie di spin-orbitali φ e $\bar{\varphi}$ sono degeneri, in assenza di campi magnetici.

$n_\alpha = N; n_\beta = 0$

In questo caso non vi sono addendi nella sommatoria 4.8.

$$\hat{S}^2\Phi = S(S+1)\Phi$$

Sistemi in cui il singolo determinante sia costruito considerando gli elettroni suddivisi in due set, uno a spin tutti appaiati, l'altro a spin paralleli, sono detti **ROHF** (Restricted Open shell Hartree-Fock).

In tutti gli altri casi, quando gli elettroni α e β sono descritti da orbitali diversi, si può considerare (data la ortogonalità delle funzioni di spin) la funzione d'onda come costituita da due determinanti, uno per gli elettroni α , l'altro per gli elettroni β . Il metodo è detto **UHF** (Unrestricted Hartree Fock). In questo caso la funzione non descrive uno stato puro di spin:

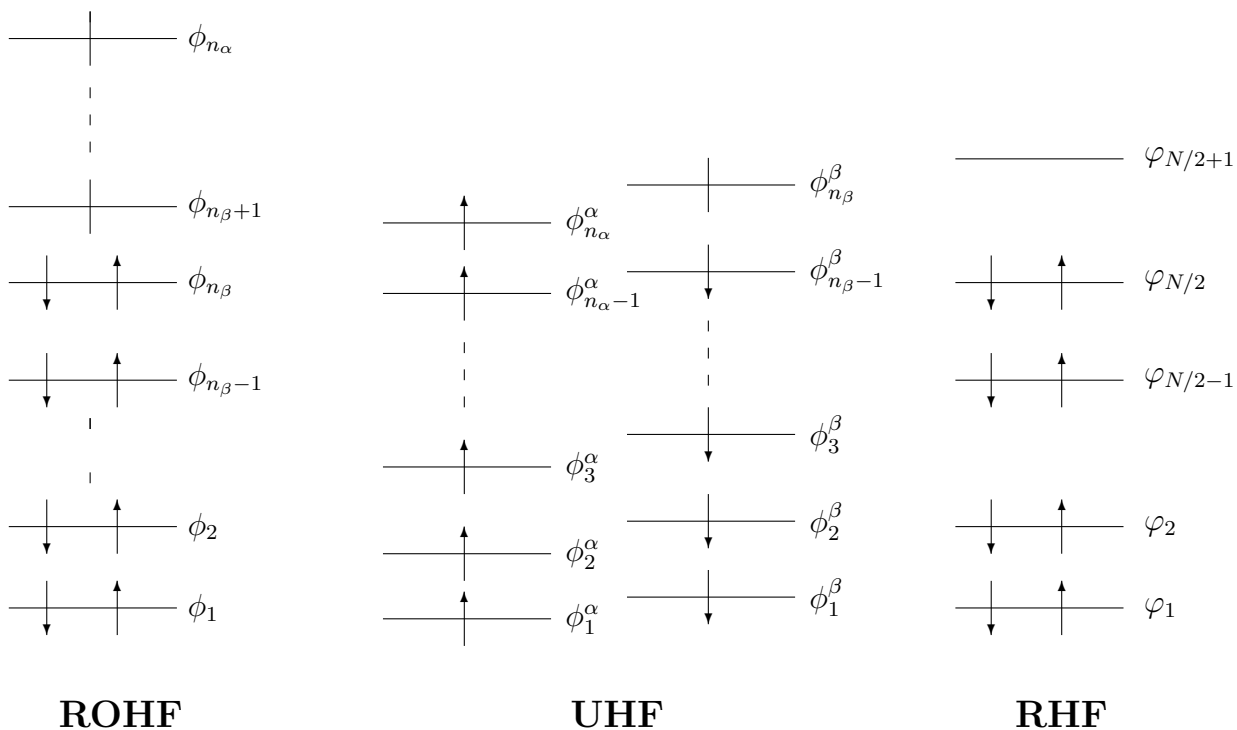
$$\begin{aligned}\langle \hat{S}^2 \rangle_{esatto} &= \left(\frac{n_\alpha - n_\beta}{2}\right)\left(\frac{n_\alpha - n_\beta}{2} + 1\right) \\ \langle \hat{S}^2 \rangle_{UHF} &= \langle \hat{S}^2 \rangle_{esatto} + n_\beta - \sum_i^N \sum_j^N |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2\end{aligned}$$

Uno stato di singoletto può contenere contributi spuri, non fisici, di stati a più alto spin (tripletto, quintupletto, ..).

Gli spin orbitali sono ortogonali, ma le funzioni orbitali degli elettroni α e β non lo sono, $S_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \varphi_i^\alpha | \varphi_j^\beta \rangle \neq 0$.

Combinando un piccolo numero di determinanti unrestricted si ottiene una funzione, detta Configuration State Function, CFS, che descrive uno stato di spin puro.

Metodi Hartree-Fock



n_α numero di elettroni α ;
 n_β numero di elettroni β ($n_\alpha > n_\beta$)
 $N = n_\alpha + n_\beta$

RHF - un singolo determinante

$n_\alpha = n_\beta$, $N/2$ orbitali occupati da due elettroni, uno a spin α ed uno a spin β .

ROHF - un singolo determinante

n_β orbitali doppiamente occupati $n_\alpha - n_\beta$ orbitali occupati da un solo elettrone

UHF - due determinanti

n_α orbitali occupati da un solo elettrone - determinante α

n_β orbitali occupati da un solo elettrone - determinante β .

La migliore funzione d'onda monodeterminantale viene cercata con il metodo variazionale, che fornisce un limite superiore all'energia dello stato fondamentale del sistema. L'expectation value dell'operatore hamiltoniano elettrostatico rispetto ad un determinante di Slater è:

$$E\{\varphi\}_i = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \sum_{i=1}^N \underbrace{h_i}_1 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (\underbrace{J_{ij}}_2 - \underbrace{K_{ij}}_3) + \underbrace{V_{n-n}}_4$$

tenendo presente che $J_{ii} = K_{ii}$ si può scrivere:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{n-n}$$

1

$$h_i = \langle \varphi_i | -1/2 \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{iA}} | \varphi_i \rangle$$

energia di un elettrone che si muove nel campo dei nuclei

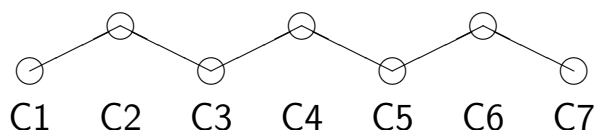
2

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle = \int \int \varphi_i(\mathbf{r}_1)^* \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{r}_2)^* \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle$$

repulsione coulombiana fra due elettroni descritti dagli orbitali φ_i e φ_j . La repulsione coulombiana decade con l'inverso della distanza, e la descrizione quantistica e classica coincidono a grandi distanze. Se consideriamo una catena di atomi di carbonio, e calcoliamo la repulsione coulombiana fra due elettroni descritti da orbitali 2s, uno centrato sull'atomo origine, l'altro su atomi successivi nella catena, otteniamo:

i-j	$J_{ij}(au)$	$\frac{1}{R}(au)$
1-1	0.590332	∞
1-2	0.354225	0.373939
1-3	0.215615	0.215911
1-4	0.141350	0.141347
1-5	0.107959	0.107956
1-6	0.085797	0.085797
1-7	0.071973	0.071973



è evidente come gli effetti quantistici siano a breve raggio. La interazione coulombiana fra due distribuzioni di densità di carica a distanza di alcuni Å

può essere descritta in modo semiclassico o classico ottenendo valori numericamente coincidenti con quelli ottenuti con il calcolo quantistico.

3

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle = \int \int \varphi(1)^* \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2)^* \varphi_i(2) d1 d2$$

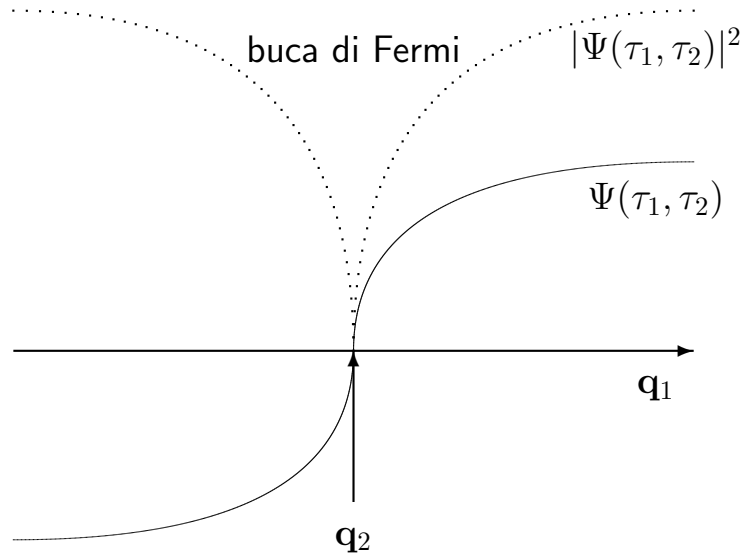
$$K_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle$$

Contributo di scambio, ha segno negativo, stabilizza il sistema. Non esiste interpretazione classica, la sua origine è nella forma determinantale della funzione d'onda, imposta dal principio di antisimmetria.

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12} \Psi(q_1(1)\sigma_1(1), q_2(2)\sigma_2(2)) &= \Psi(q_2(1)\sigma_2(1), q_1(2)\sigma_1(2)) = \\ &= -\Psi(q_1(1)\sigma_1(1), q_2(2)\sigma_2(2)) \end{aligned}$$

Quando i due elettroni hanno lo stesso spin, $\sigma_1 = \sigma_2$, se hanno anche la stessa coordinata spaziale, $q_1 = q_2$, deve essere $\Psi = -\Psi = 0$.

La funzione d'onda deve essere definita e continua, insieme alla sua derivata prima. Se due elettroni hanno lo stesso spin diminuisce la probabilità che si trovino nella stessa zona di spazio, (buca di Fermi) diminuisce quindi la repulsione coulombiana, il sistema è stabilizzato. La regola di Hund, che dice che lo stato più stabile è quello a più alta molteplicità, è osservata.



4

$$V_{nn} = \langle \Phi | \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \Phi \rangle \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

repulsione coulombiana fra i nuclei. Costante per l'approssimazione di Born-Oppenheimer.

L'obiettivo è di ricercare il set di orbitali molecolari che rende minimo il valore dell'energia, stazionario rispetto ad arbitrarie variazioni degli orbitali stessi:

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_i} = 0 \quad \text{per tutti gli OM}$$

Le variazioni devono mantenere gli OM ortogonali e normalizzati: $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Per la ricerca del minimo di E, con il vincolo della ortonormalità delle funzioni monoelettroniche, si utilizza la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange. La funzione di cui si cerca il minimo è

$$L = E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij})$$

Le condizioni di minimo vengono trovate risolvendo un set di pseudo equazioni agli autovalori, dette *Equazioni di Hartree-Fock*:

$$\begin{aligned} \hat{F}_i \varphi_i &= \varepsilon_i \varphi_i \\ \hat{F}_i(1) &= \hat{h}_i(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \end{aligned}$$

L'operatore coulombiano mono-elettronico $\hat{J}_j(1)$ definisce il campo medio generato da un elettrone descritto dall'orbitale j:

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(1) &= \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(2) \rangle \\ \hat{J}_j(i) &= \langle \varphi_j(i) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_j(i) \rangle \end{aligned}$$

L'operatore di scambio può essere definito solo applicandolo ad una funzione mono-elettronica:

$$\begin{aligned} \hat{K}_j(1) \varphi_i(1) &= \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2) \rangle \varphi_j(1) \\ \hat{K}_j(i) \varphi_i(i) &= \langle \varphi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i(j) \rangle \varphi_j(i) \end{aligned}$$

L'operatore monoelettronico di Fock descrive quindi il moto di un elettrone nel campo *medio* di tutti gli altri elettroni, incluso se stesso. Questo deriva dall'espressione dell'energia elettronica, in cui si è tenuto conto che $J_{ii} = K_{ii}$.

Nei metodi in cui il potenziale di scambio è descritto con un funzionale della densità elettronica, si pone il problema di correggere per la self-interaction (SIC). L'operatore di Fock non è noto se non sono noti gli orbitali molecolari necessari per costruire $\hat{J}_j(1)$ e $\hat{K}_j(1)$. La soluzione viene ricercata con un processo iterativo, Self Consistent Field (SCF), che vedremo in seguito.

$$\langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle = \varepsilon_i = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij})$$

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$

L'energia totale non è la somma delle energie degli OM.

4.10 Teorema di Koopman

Per dare una interpretazione fisica degli autovalori dell'operatore di Fock, consideriamo l'energia di un sistema con N elettroni, e quella di un sistema di N-1 elettroni, le cui funzioni d'onda siano costruite con le autofunzioni dello stesso operatore di Fock. L'energia dei due sistemi è data da:

$$E^N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{n-n}$$

$$E_k^{N-1} = \underbrace{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N h_i}_{i \neq k} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \underbrace{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N (J_{ij} - K_{ij})}_{i \neq k} + V_{n-n}$$

$$E^N - E^{N-1} = h_k + \sum_{i=1}^N (J_{ki} - K_{ki}) = \varepsilon_k$$

l'energia di ionizzazione è l'energia dell'orbitale, nell'ipotesi che l'estrazione di un elettrone avvenga in due tempi: rimozione dell'elettrone, senza riorganizzazione della densità elettronica, seguita dal riarrangiamento della densità elettronica.

Nel caso di una molecola d'acqua, un confronto fra i valori delle energie orbitali (cambiate di segno) ottenute con un calcolo di accuratezza al limite Hartree-

Fock ed i valori dei potenziali di ionizzazione fornisce i seguenti dati:

simmetria	$\epsilon_i(\text{eV})$	IP (eV)
$1a_1$	559.5	539.7
$2a_1$	36.7	32.2
$1b_2$	19.5	18.5
$3a_1$	15.9	14.7
$1b_1$	13.8	12.6

Lo stesso procedimento si potrebbe applicare al calcolo della affinità elettronica, ma verrebbero utilizzati orbitali virtuali, non definiti nel processo SCF, e l'ipotesi "frozen MO" (cioè assumere che gli OM non siano modificati dal processo di estrazione/aggiunta di un elettrone) non è fisicamente ragionevole.

4.11 L'approssimazione del set base - Il metodo LCAO-MO

Le equazioni di Hartree-Fock possono essere risolte, per piccole molecole, con metodi totalmente numerici. Tuttavia quasi tutti i calcoli di funzione d'onda HF sono eseguiti espandendo gli MO incogniti in termini di un set *finito* di funzioni, detto *set base*:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}(r - R_A)$$

Nei calcoli molecolari le funzioni sono centrate sugli atomi. Il metodo variazionale viene applicato per determinare i migliori coefficienti della combinazione lineare, essendo definiti il set base e la geometria.

$$\frac{\partial E(C)}{\partial c_{\mu i}} = 0$$

La condizione variazionale porta ad un set di m equazioni algebriche:

$$\begin{aligned} \hat{F}_i(r) \varphi_i(r) &= \varepsilon_i \varphi_i(r) \\ \hat{F} \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} &= \varepsilon_i \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \end{aligned}$$

Moltiplicando a sinistra per χ_{μ}^* , ed integrando si ottiene:

$$\sum_{\nu=1}^m F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^m S_{\mu\nu} c_{\nu i}$$

La condizione di ortonormalità dei orbitali diventa:

$$\sum_{\nu=1}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0$$

$$\sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu j} = \delta_{ij}$$

In forma matriciale ottengo le equazioni di Roothaan-Hall (1951):

$$\begin{cases} FC = SCE \\ C^+ SC = I \end{cases}$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle + \sum_{j=1}^{MO_{occ}} \langle \chi_\mu | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \chi_\nu \rangle =$$

$$h_{\mu\nu} + \sum_j^{MO_{occ}} \left(\langle \chi_\mu \phi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu \phi_j \rangle - \langle \chi_\mu \phi_j | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j \chi_\nu \rangle \right) =$$

Ponendo:

$$P_{\mu\nu} = \sum_j^{MO_{occ}} c_{\mu j}^* c_{\nu j}$$

si ottiene:

$$h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^{AO} \sum_{\rho}^{AO} P_{\lambda\rho} \left(\langle \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu \chi_\rho \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\rho \chi_\nu \rangle \right)$$

L'espressione della energia elettronica:

$$E^{el} = \sum_i^N \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left(\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right)$$

in termini delle funzioni del set base ha la forma:

$$E^{el} = \sum_i^{MO_{occ}} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{MO_{occ}} \sum_{\mu\nu\lambda\rho} c_{\mu i}^* c_{\nu j} c_{\lambda i}^* c_{\rho j} \left(\langle \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu \chi_\rho \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\rho \chi_\nu \rangle \right)$$

$$E^{el} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\rho} P_{\mu\nu} P_{\lambda\rho} (< \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_\nu \chi_\rho > - < \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_\rho \chi_\nu >)$$

$$E^{el} = \frac{1}{2} Tr P(H + F)$$

La valutazione della energia elettronica richiede il calcolo di m^4 integrali bielettronici:

$$< \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu \chi_\rho > = \int \int \chi_\mu(1)^* \chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda^*(2) \chi_\rho(2) d1 d2 = (\mu\nu | \lambda\rho)$$

La costruzione dell'operatore di Fock richiede la conoscenza degli OM, che vengono ricavati risolvendo l'equazione matriciale FC=SCE. La soluzione viene ricercata con metodo iterativo, detto Self Consistent Field: ad ogni ciclo gli autovettori di una matrice di Fock vengono utilizzati per costruire una nuova matrice di Fock, diagonalizzarla, e calcolare l'energia. Il procedimento viene ripetuto fino a che le autofunzioni dell'operatore di Fock al ciclo N forniscono un nuovo operatore di Fock, coincidente con quello che le ha generate.

Per iniziare il processo iterativo è necessario definire una approssimazione zero del campo. Le tecniche più comuni sono:

- Definizione della matrice densità come somma di densità degli atomi isolati: la matrice è diagonale a blocchi;
- Definizione del campo iniziale come costituito dai soli nuclei: la matrice densità è costruita a partire dagli autovettori dell'operatore hamiltoniano di core;
- utilizzo della soluzione ottenuta per un sistema simile (ad esempio, durante una ottimizzazione di geometria, la soluzione per una certa configurazione è utilizzata come approssimazione zero nel processo SCF della approssimazione successiva).

Non vi è garanzia che il processo iterativo converga, in particolare quando la geometria del sistema è lontana dall'equilibrio, o quando esistono più stati con energia molto prossima, come nei complessi metallici, o nei sistemi con proprietà magnetiche.

Esistono alcune tecniche che possono facilitare la convergenza:

- *estrapolazione*

La matrice densità al ciclo i-esimo è ottenuta per estrapolazione dalle matrici densità dei tre cicli precedenti: l'energia ottenuta non è garantita dal teorema variazionale.

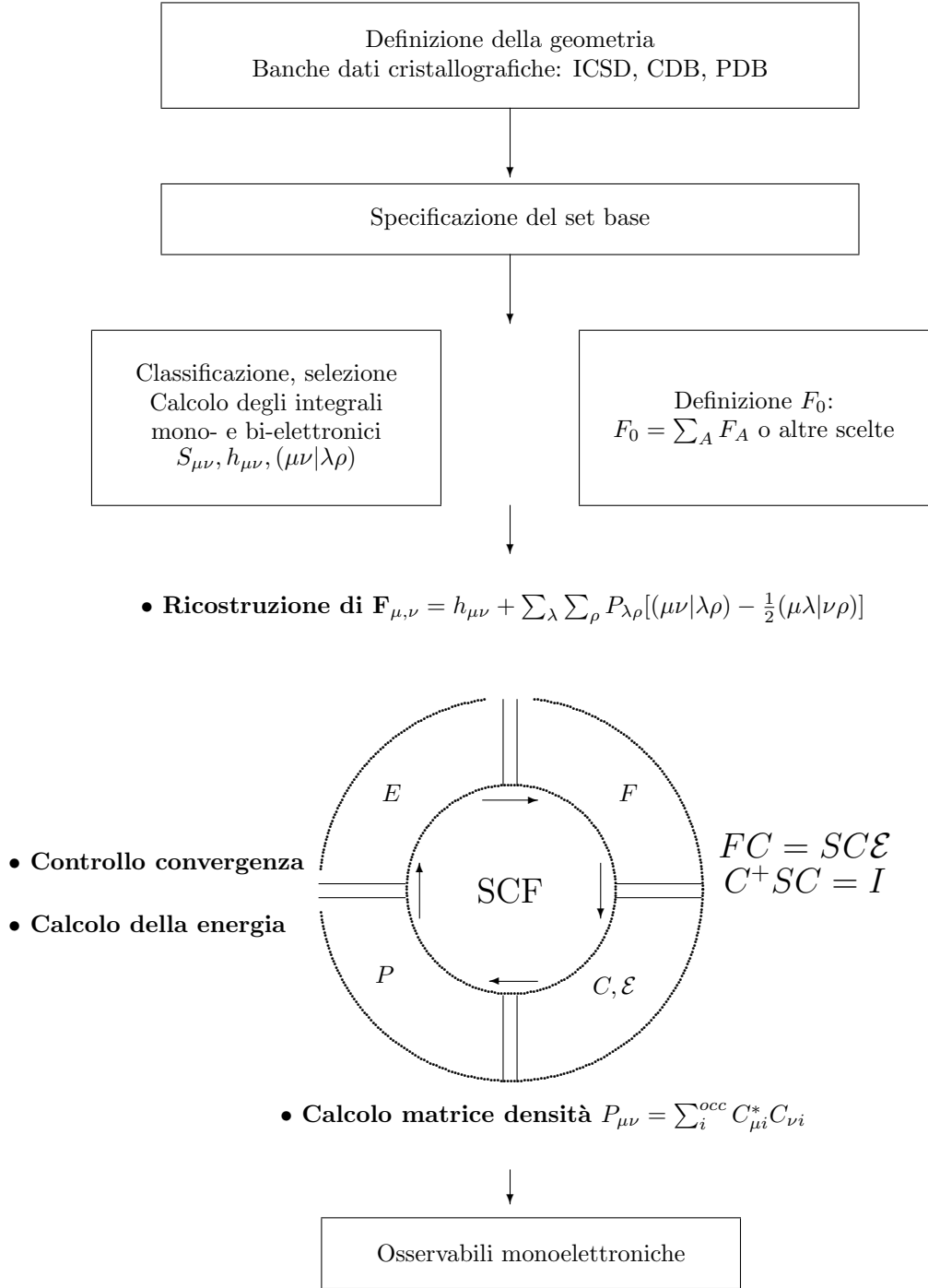


Table 4.1: Diagramma di flusso del procedimento SCF

- *damping*

La matrice densità al ciclo i -esimo è ottenuta combinando con pesi diversi quella ottenuta dagli autovettori del ciclo attuale e la matrice densità del ciclo precedente.

- *level shifting*

per evitare miscele fra MO occupati e MO virtuali, alle energie degli MO virtuali viene aggiunto un elevato termine costante: la convergenza rallenta, ma è sicura.

- *DIIS*

Direct Inversion in the Iterative Subspace. È una procedura di estrapolazione, che rende la convergenza sicura e rapida.

Criteri di convergenza

Il procedimento SCF si interrompe al ciclo I -esimo quando viene soddisfatto uno dei seguenti criteri:

- convergenza sulla differenza fra i valori dell'energia elettronica in due cicli successivi:

$|E^I - E^{I-1}| < \text{tolleranza sull'errore dell'energia elettronica (la repulsione nucleare è costante nella approssimazione di Born-Oppenheimer);}$

- convergenza sulla matrice densità:

$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{|P_{\mu\nu}^I - P_{\mu\nu}^{I-1}|^2}{m^2} < \text{tolleranza su SQM fra gli elementi della matrice densità in due cicli successivi; spesso vi è un controllo anche sul valore dello scarto massimo;}$

- convergenza sugli autovalori

$\sum_i^{occ} \frac{|\varepsilon_i^I - \varepsilon_1^{I-1}|^2}{N_{occ}} < \text{tolleranza sugli autovalori.}$

I tre più comuni criteri di convergenza possono corrispondere a stabilità diverse della soluzione, se applicati in modo lasco: la convergenza deve essere sempre verificata eseguendo alcuni cicli SCF dopo avere eliminato le condizioni che hanno aiutato la convergenza (level shifting, miscela della matrici di Fock, etc).

4.12 Hamiltoniano e operatori di simmetria

Se una molecola ha degli elementi di simmetria, e se eseguiamo una operazione di simmetria (ad esempio una rotazione di 120° intorno all'asse C_3 della molecola di ammoniaca), lo stato finale della molecola è indistinguibile dallo stato iniziale. L'operatore hamiltoniano dipende solo dal campo nucleare in cui gli elettroni si muovono, gli operatori di simmetria non modificano nessun dato del problema fisico (il sistema dei nuclei viene identicamente riprodotto): sia l'operatore hamiltoniano che l'operatore di Fock sono totalsimmetrici, invarianti rispetto all'applicazione di qualsiasi operatore di simmetria. Indichiamo con $\hat{P}^{(D)}$ un generico operatore di simmetria, e vediamo come opera sulle soluzioni della ES:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_n(\underline{r}) &= \varepsilon_n \Psi_n(\underline{r}) \\ \hat{P}^{(D)}\Psi_n(\underline{r}) &= \Psi_n^{(D)}(\underline{r}) = \Psi_n(\hat{D}^{-1}\underline{r})\end{aligned}$$

La funzione ottenuta dovrà essere autofunzione di \hat{H} associata allo stesso autovalore ε , dato che non è cambiato nessun dato fisico del problema. Si ha quindi:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_n^{(D)}(\underline{r}) &= \varepsilon_n \Psi_n^{(D)}(\underline{r}) \\ \hat{H}\hat{P}^{(D)}\Psi_n(\underline{r}) &= \hat{P}^{(D)}\varepsilon_n \Psi_n(\underline{r}) \\ \hat{P}^{(D)-1}\hat{H}\hat{P}^{(D)}\Psi_n(\underline{r}) &= \varepsilon_n \Psi_n(\underline{r})\end{aligned}$$

Questa equazione vale per tutti gli operatori $\hat{P}^{(D)}$, e per tutti gli n . Gli autovettori di un operatore hermitiano formano un sistema completo, confrontando le espressioni ricavate si ottiene:

$$\hat{H} = \hat{P}^{(D)-1}\hat{H}\hat{P}^{(D)} \quad \text{ovvero} \quad \hat{P}^{(D)}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}^{(D)} \quad \text{per tutti i } D$$

Tutti gli operatori del gruppo di simmetria della molecola commutano con l'operatore hamiltoniano.

Le autofunzioni dell'hamiltoniano sono autofunzioni degli operatori di simmetria.

Può essere utile una lettura degli OM come autofunzioni degli operatori di simmetria, in particolare per l'analisi spettroscopica.

Gli OM ottenuti come autofunzioni dell'operatore hamiltoniano, autofunzioni quindi anche degli operatori di simmetria, sono diffusi su tutta la molecola, non è possibile una lettura "chimica", in termini di doppietti di legame. Tenendo presente che la funzione d'onda ha una forma determinantale, è possibile cercare la trasformazione unitaria che localizzi al massimo gli OM: la funzione

d'onda è invariata, ma le funzioni così ottenute non sono più autofunzioni dell'operatore hamiltoniano e degli operatori di simmetria, e non vi è più corrispondenza con gli autovalori. Gli orbitali così ottenuti sono detti *orbitali localizzati*.

Quando si usa una base LCAO per ottenere le funzioni monoelettroniche, è possibile, utilizzando un operatore proiezione, estrarre dal set base di funzioni atomiche delle combinazioni lineari che sono dette **funzioni base adattate per simmetria**: esse sono basi per rappresentazioni irriducibili del gruppo punto della molecola. La rappresentazione dell'hamiltoniano in una base adattata per simmetria è diagonale a blocchi.

Esempio

Il tempo di diagonalizzazione di una matrice $N \times N$ è all'incirca proporzionale a N^3 .

Consideriamo il calcolo della funzione d'onda per una molecola d'acqua, in base STO-3G (7 funzioni base). La rappresentando l'hamiltoniano in basi adattate per simmetria, si ottengono 3 blocchi, rispettivamente di dimensioni 4, 2, 1.

$$7^3 = 343$$

$$4^3 + 2^3 + 1^3 = 73$$

Il tempo speso per la diagonalizzazione dell'hamiltoniano in base adattata per simmetria è $1/5$ ($73/343 = 0.21$) di quello necessario quando l'hamiltoniano è in base atomica.

Anche pochi elementi di simmetria possono essere sfruttati nel caso di grandi matrici. Ad esempio, se una matrice 1000×1000 contiene 2 blocchi 500×500 , il tenere conto della simmetria porta a quasi dimezzare il tempo di diagonalizzazione ($(500^3 + 500^3)/1000^3 = 0.6$)

4.13 Definizione del set base

Si è visto che la tecnica analitica per ricavare le funzioni incognite, MO, consiste nell'espandere gli ignoti MO in termini di un set di funzioni note.

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_i^m \chi_\mu(\mathbf{r})$$

Se il set è completo, non si tratta di una approssimazione. Due sono i criteri guida per la scelta di un set base:

1. Le funzioni devono essere adeguate alla fisica del problema, in modo da raggiungere rapidamente la convergenza (rispetto alla energia elettronica del sistema) con l'aggiunta di nuovi termini;
2. il calcolo degli integrali per la costruzione della matrice di Fock deve essere analitico e rapido.

Nei calcoli molecolari le basi sono definite per ogni atomo, garantendo la trasferibilità da una molecola all'altra, e la confrontabilità dei risultati. Le funzioni centrate sull'atomo sono non nulle in prossimità dell'atomo stesso e dei suoi primi vicini: questo permette una semplice scomposizione della densità elettronica in contributi atomici e di legame. Le autofunzioni radiali dell'hamiltoniano idrogenoide non sono adatte in quanto troppo diffuse (corrispondono a stati eccitati).

I set base vengono identificati dal tipo di funzione analitica e dal numero di funzioni variazionali assegnate ad ogni atomo.

Due sono i tipi di funzioni analitiche usati:

- Slater Type Orbitals (Slater, 1930)
- Gaussian Type orbitals (Boys, 1950)

Tradizionalmente le funzioni base sono dette Orbitali Atomici, quando sono centrate su di un atomo, $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$.

STO Slater Type orbitals

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

Sono fisicamente corretti, si raggiunge rapidamente la convergenza con pochi termini. Sono utilizzate nel calcolo delle funzioni atomiche. Gli integrali a tre e quattro centri non sono calcolabili analiticamente.

GTO Gaussian Type Orbitals

GTF Gaussian Type Functions

Le funzioni gaussiane possono essere definite in coordinate polari o in coordinate cartesiane:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}$$

dove $l_x + l_y + l_z$ determina il tipo di orbitale (0,s; 1,p; 2,d .. etc).

Le gaussiane non sono fisicamente adeguate, per due motivi.

- All'origine vi è un massimo, non una cuspid, il comportamento in prossimità del nucleo è scorretto
- La dipendenza da e^{-r^2} fa decadere la funzione troppo rapidamente al crescere di r . La funzione variazionale correntemente usata non è una gaussiana semplice, ma una combinazione lineare di gaussiane, "*Gaussiane contratte*", a coefficienti fissi, ottimizzate in origine per simulare una funzione di Slater, ed ora definite per ogni atomo.

Malgrado queste inadeguatezze, le basi utilizzate in quasi tutti i programmi di calcolo sono gaussiane, per due motivi fondamentali:

- il prodotto di due funzioni gaussiane è una funzione gaussiana: tutti gli integrali bieletronici a tre e quattro centri diventano integrali a due centri;
- gli integrali su funzioni gaussiane sono analitici e rapidi.

Esiste una terminologia per identificare la dimensione della base variazionale:

- **base minima**

Una funzione variazionale per ogni AO occupato nella riga a cui appartiene l'atomo: il numero di funzioni variazionali in base minima è:

	H,He	Li-Ne	Na-Ar	K,Ca	Sc-Kr
minima	1	5	9	13	18
DZ	2	10	18	26	36
TZ	3	15	27	39	54
SV	2	9	13	17	27

Esponenti e coefficienti per le basi STO-NG (1S)

N	Esponente	Coefficiente
1	2.709498091E-01	1.000000000E+00
2	8.518186635E-01	4.301284983E-01
	1.516232927E-01	6.789135305E-01
3	2.227660584E+00	1.543289673E-01
	4.057711562E-01	5.353281423E-01
	1.098175104E-01	4.446345422E-01
4	5.216844534E+00	5.675242080E-02
	9.546182760E-01	2.601413550E-01
	2.652034102E-01	5.328461143E-01
	8.801862774E-02	2.916254405E-01
5	1.130563696E+01	2.214055312E-02
	2.071728178E+00	1.135411520E-01
	5.786484833E-01	3.318161484E-01
	1.975724573E-01	4.825700713E-01
	7.445271746E-02	1.935721966E-01
6	2.310303149E+01	9.163596280E-03
	4.235915534E+00	4.936149294E-02
	1.185056519E+00	1.685383049E-01
	4.070988982E-01	3.705627997E-01
	1.580884151E-01	4.164915298E-01
	6.510953954E-02	1.303340841E-01

- **base doppio zeta DZ**

Ogni funzione variazionale di base minima è sostituita da due funzioni: la base raddoppia;

- **base triplo zeta TZ**

Ogni funzione variazionale di base minima è sostituita da tre funzioni: la base triplica;

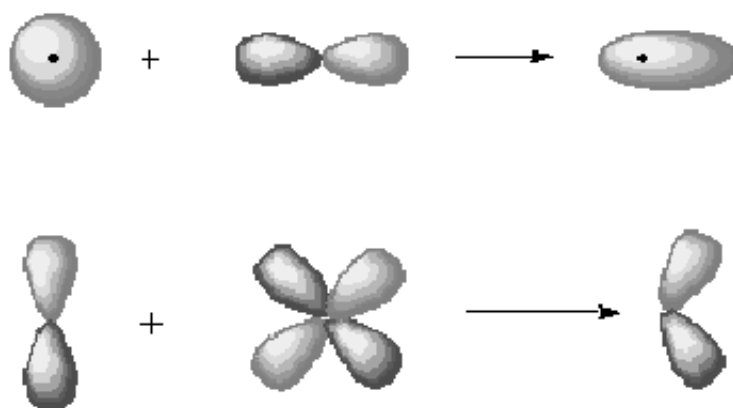
- **base split valence SV**

corrisponde ad una base minima per gli orbitali di core e DZ per gli orbitali di valenza;

- base con polarizzazione *, **

spesso è necessario avere funzioni a bassa simmetria per descrivere densità elettroniche particolari: legame ad idrogeno, doppietti isolati, etc. Al set base vengono aggiunte funzioni con numero quantico l più alto di quello corrispondente al più alto AO occupato nell'atomo nello stato fondamentale (p sull'idrogeno, d sugli atomi della seconda riga, f per i metalli di transizione). Si indica con * una base con polarizzazione sugli atomi della seconda riga, con ** una base con polarizzazione sull'idrogeno.

Figure 4.1: Esempio di funzioni di polarizzazione p e d .



Quando si usano basi di funzioni gaussiane, la funzione base non è una gaussiana semplice, ma una combinazione lineare di gaussiane, *gaussiane contratte*, ottimizzata per riprodurre un migliore AO, nel caso di base minima un STO. Basi minime di gaussiane contratte sono state proposte da Pople, ed identificate dal numero di gaussiane contratte: STO-nG (n numero di gaussiane nella contrazione).

Il programma GAUSSIAN98 contiene i dati per un gran numero di basi, identificate da una sigla convenzionale.

Basi per ogni atomo ed ogni dimensione possono essere ottenute da

<http://www.emsl.pnl.gov.2080/forms/basisform.html>

4.14 ECP - Effective Core Pseudopotential

In sistemi con elementi della terza riga del sistema periodico, o più pesanti, vi è un gran numero di elettroni di core, ininfluenti sulla reattività chimica. La descrizione degli orbitali di core richiederebbe un gran numero di gaussiane, per adeguatamente riprodurre la compattezza della densità di core, ed inoltre gli importanti effetti relativistici rendono inadeguato il modello OM. Si introducono perciò nell'hamiltoniano dei *“potenziali efficaci di core”*, ECP, per descrivere gli elettroni di core. La funzione multielettronica tiene conto esplicitamente solo degli elettroni di valenza. E' essenziale utilizzare il potenziale efficace di core e la base variazionale che è stata contestualmente ottimizzata, per evitare effetti spuri dovuti alla non ortogonalità core-valenza.

4.15 Basis Set Superposition Error

L'utilizzo di una base finita porta ad un errore assoluto che può essere rilevante sul valore dell'energia, ma non essere significativo quando si valutano energie relative: in questo caso si deve garantire la costanza dell'errore.

$$A + B \leq \Rightarrow AB$$

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B)$$

Il primo requisito è l'uso di una base bilanciata per tutti gli atomi, ed equivalente per tutti i componenti del sistema di cui si valutano le energie relative. Tuttavia il sistema AB utilizza una base più ricca dei sistemi A e B isolati, dato che parte delle funzioni centrate sugli atomi di B servono a descrivere densità elettronica in A, e viceversa. E_{AB} ha di fatto una base variazionale più ricca, ed una energia più bassa. La differenza di energia è più elevata di quella che si otterrebbe con basi equivalenti. Questo errore, detto Basis Set Superposition Error, BSSE, viene corretto con il metodo del contrappeso (counterpoise, CP): l'energia di A è calcolata inserendo nel set base le funzioni di B, e viceversa:

$$\Delta E = E(AB)_{ab} - [E(A)_{ab} + E(B)_{ab}]$$

La correzione al BSSE con il metodo CP è data da:

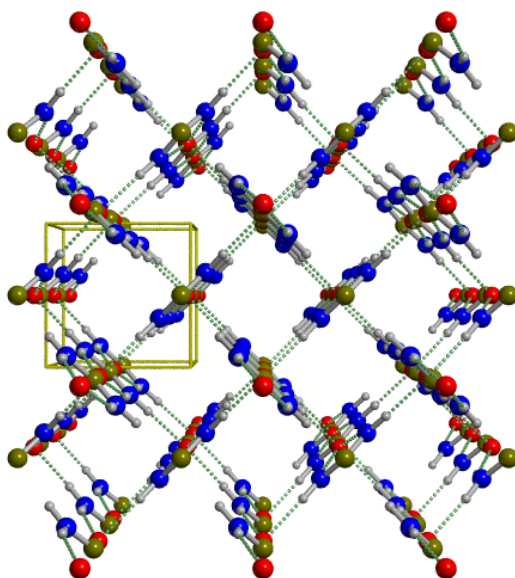
$$\Delta E_{CP} = [E(A)_{ab} + E(B)_{ab}] - [E(A)_a + E(B)_b]$$

Le funzioni atomiche in siti in cui non vi sono atomi sono dette “atomi fantasma” (“ghost atoms”).

Esempio

Il cristallo molecolare dell'urea ha una energia di interazione intermolecolare sperimentale di $21 \pm .5$ kcal/molecola. La differenza di energia (calcolata con hamiltoniana Hartree-Fock) fra la molecola nel cristallo e la molecola isolata è 21.8 kcal/molecola. Il BSSE valutato con il metodo CP è 16.2 kcal/molecola. L'hamiltoniano HF non tiene conto delle forze di dispersione, una energia di interazione uguale a quella sperimentale non può che essere un artefatto.

Figure 4.2: Struttura del cristallo di urea. Disposizione tridimensionale delle catene viste lungo l'asse cristallografico c . Notare come l'orientazione di due catene tra loro perpendicolari sia opposta.



Esempio

Consideriamo il legame ad idrogeno fra due molecole d'acqua. Il valore sperimentale della energia di interazione è $\Delta E = 5.4 \pm 0.7$ kcal/mol

Il valore calcolato dell'energia di interazione fra due molecole di acqua si ottiene sottraendo all'energia del dimero la somma delle energie di due molecole di acqua isolate. Calcolando l'energia delle molecole isolate con il metodo counterpoise si ottiene (le energie sono misurate in kcal/mol):

Base	AO	ΔE	CP	ΔE_{CP}
cc-pVDZ		5.7	2.1	3.6
aug-cc-pVDZ		3.8	0.3	3.5
aug-cc-pV5Z	574	3.5	0.0	3.5

4.16 Osservabili monoelettroniche

Uno dei postulati della meccanica quantistica afferma che il valor medio di una osservabile è dato dall'*expectation value* del corrispondente operatore.

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

L'hamiltoniano è l'unico operatore in cui compare un termine bielettronico, il potenziale di repulsione coulombiana fra elettroni, $\frac{1}{r_{12}}$ (in unità atomiche). Tutti gli altri operatori sono monoelettronici.

Se la funzione d'onda è esatta, tutte le proprietà sono calcolate con la stessa accuratezza. Una funzione d'onda approssimata, ottenuta con il metodo variazionale, è la migliore funzione d'onda per l'osservabile energia, ma non per le altre grandezze. Devono essere quindi definiti con cura i limiti di attendibilità nei valori ottenuti per ogni osservabile.

Se la funzione d'onda è un singolo determinante di Slater, l' "expectation value" di un operatore monoelettronico è dato da:

$$\Omega = \sum_i^N \Omega_a(a) \text{ vale } \langle \Omega \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \Omega | \phi_i \rangle \stackrel{closed}{=} \stackrel{shell}{=} 2 \sum_i^{N/2} \langle \phi_i | \Omega | \phi_i \rangle$$

nella approssimazione MO-LCAO:

$$\langle \Omega \rangle = 2 \sum_i^{N/2} \langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} | \Omega | \sum_{\nu} c_{\nu i} \chi_{\nu} \rangle = \quad (4.9)$$

$$\sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m 2 \sum_i^{N/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \chi_{\mu} | \Omega | \chi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Omega_{\mu\nu} \quad (4.10)$$

$P_{\mu\nu}$ matrice densità, contiene tutta l'informazione sulla soluzione della equazione di Schrödinger.

$\Omega_{\mu\nu}$ rappresentazione dell'operatore monoelettronico nella base delle funzioni base. Dipende solo dalla base e dalla geometria del sistema.

La funzione d'onda contiene informazioni sulle coordinate di N elettroni, ma non abbiamo modo di utilizzarla. Il valor medio delle osservabili dipende dalla densità elettronica, funzione di una sola variabile. Questa evidenza ha portato a sviluppare metodi per lo studio delle proprietà elettroniche che si basino sul calcolo diretto della densità elettronica, quale il DFT.

Densità elettronica ♠

L'operatore densità elettronica in un punto \mathbf{R} ha la forma di una funzione delta di Dirac:

$$\hat{\rho}(\mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r})$$

\mathbf{R} , coordinata del punto in cui calcolo la densità elettronica; \mathbf{r} , coordinata dell'elettrone.

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}$$
$$\rho_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}) | \chi_{\nu} \rangle = \chi_{\mu}^*(\mathbf{R}) \chi_{\nu}(\mathbf{R})$$

notare che:

$$\int \rho(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = N \text{ numero di elettroni}$$

L'informazione più interessante è ricavata dal confronto fra la densità molecolare e la somma delle densità atomiche, che permette di capire come si è formato il legame chimico:

$$\Delta\rho(\mathbf{R}) = \rho_{mol}(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \rho_A(\mathbf{R})$$

Sperimentalmente viene misurata la trasformata di Fourier nello spazio reciproco della densità elettronica, detta fattore di struttura:

$$F(\mathbf{k}) = \int_{cella} \rho(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R}$$
$$\rho(\mathbf{R}) = \frac{1}{V_{cella}} \sum_{\mathbf{K}} F(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}$$

Potenziale elettrostatico ♠

$$\hat{V}(\mathbf{R}) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}; \quad \text{potenziale classico : } V(R) = \frac{Q}{R}$$

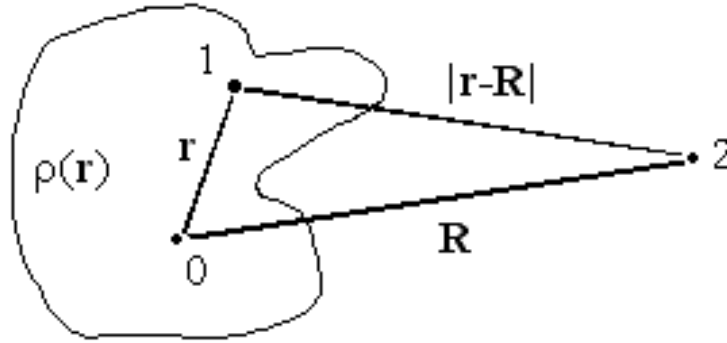
$$V(\mathbf{R}) = \langle \Phi | [\hat{V}] | \Phi \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} | \chi_{\nu} \rangle = \int \frac{\rho(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} dr$$

Il calcolo esatto del potenziale è assai complesso e costoso. La grandezza che interessa conoscere è il potenziale elettrostatico generato da una molecola, quindi al di fuori del volume in cui la densità elettronica ha valori significativi. Espandendo l'operatore potenziale secondo Neumann-Laplace ottengo:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \frac{r_{min}^l}{r_{max}^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2)$$

Se $V(R)$ viene calcolato dove $\rho(r) \sim 0$, $r_{min} \equiv r$ coordinata dell'elettrone, e

Figure 4.3: Schema per il calcolo approssimato del potenziale elettrostatico.



$r_{max} \equiv R$, coordinata del punto in cui si calcola $V(R)$.

$$V(R) = \int \frac{\rho(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} dr = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \int \frac{r^l}{R^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) \rho(r) dr$$

La variabile di integrazione è la coordinata dell'elettrone:

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} F_l^m(R) \int r^l \rho(r) dr$$

L'integrale non è altro che il momento di multipolo di ordine l . L'espansione multipolare è conveniente se la serie converge rapidamente: risultati numericamente buoni si ottengono con $l = 4$.

Multipoli ♠

L'operatore momento di multipolo elettronico ha la forma:

$$\widehat{r^l} \quad \text{in coor cartesiane} \quad \gamma^{tuv} = \widehat{x^t y^u z^v} \quad \text{ordine del polo } l = t + u + v$$

$l = 0$	$\gamma^{000} = N$	numero di elettroni
$l = 1$	$\gamma^{100} = \langle x \rangle$	componenti del dipolo
	$\gamma^{010} = \langle y \rangle$	
	$\gamma^{001} = \langle z \rangle$	
$l = 2$	$\gamma^{200} = \langle x^2 \rangle$	componenti del quadrupolo
	$\gamma^{020} = \langle y^2 \rangle$	
	$\gamma^{002} = \langle z^2 \rangle$	
	$\gamma^{110} = \langle xy \rangle$	
	$\gamma^{101} = \langle xz \rangle$	
	$\gamma^{011} = \langle yz \rangle$	

Il numero di componenti è pari a $\frac{(l+1)(l+2)}{2}$.

Nota - Il valore medio dell'operatore di multipolo per $l > 0$ non è invariante rispetto ad una traslazione degli assi:

$$x'^t y'^u z'^v = (x - x_0)^t (y - y_0)^u (z - z_0)^v = x^t y^u z^v + \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} x^i y^j z^k$$

$$a_{ijk} = \binom{t}{i} \binom{u}{j} \binom{v}{k} (-x_0)^{t-i} (-y_0)^{u-j} (-z_0)^{v-k}$$

I multipoli di ordine superiore a $l = 0$ sono definiti indipendentemente dal sistema di riferimento solo se i poli di ordine inferiore sono nulli.

Momento di dipolo ♠

Il momento di dipolo molecolare è dato da:

$$\mu = - \langle \mathbf{r} \rangle + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A; \quad \text{dipolo classico : } \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

Il valore del dipolo dipende fortemente dalla base scelta. Può essere visto come la risposta della funzione d'onda ad un campo elettrico esterno, al limite di intensità nulla. Il valore calcolato è particolarmente sensibile alle code della funzione d'onda, per cui solo basi con funzioni diffuse possono dare risultati ragionevoli.

4.17 Analisi della funzione d'onda ♠

Analisi di popolazione basata sulle funzioni base ♠

Quando la funzione d'onda è calcolata nella approssimazione LCAO, il numero totale di elettroni è dato da:

$$\sum_i^{nocc} \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \sum_i^{nocc} \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m M_{\mu\nu} = N$$

Se le funzioni base sono centrate sugli atomi posso scrivere:

$$\sum_A^M \sum_{\mu \in A}^m \sum_B^M \sum_{\nu \in B}^m M_{\mu_A \nu_B} = N$$

Assumendo che la base sia scelta in modo tale che densità elettronica attribuibile ad ogni atomo sia descritta essenzialmente dalle funzioni centrate sull'atomo stesso, e quella di legame alle funzioni centrate sugli atomi legati, si possono definire:

carica atomica "gross"	Q_A	$\sum_{\mu \in A}^m \sum_{\nu \in A}^m M_{\mu_A \nu_A}$
popolazione di legame	q_{AB}	$\sum_{\mu \in A}^m \sum_{\nu \in B}^m M_{\mu_A \nu_B}$
carica netta	q_A	$Z_A - (Q_A + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} q_{AB})$
popolazione orbitale	q_{ν}	$\sum_{\mu} M_{\mu\nu}$

Questo tipo di scomposizione della carica totale è detto *analisi di popolazione secondo Mulliken*. I dati relativi alle cariche ed alla popolazione di legame vengono riportati su di uno schema della molecola, diagramma molecolare.

L'assegnazione della popolazione di overlap in parti uguali ai due atomi è arbitraria, e non corretta quando i legami siano polari. Ad esempio, la carica attribuibile all'atomo di idrogeno legato ad atomi ad elettronegatività crescente è coerente con l'esperienza chimica, se si confrontano dati ottenuti con la stessa base, ma errata se si utilizzano dati ottenuti con basi diverse.

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
STO-3G	0.06	0.16	0.18	0.21
3-21G	0.20	0.28	0.36	0.45
4-31G	0.15	0.30	0.39	0.48
6-31G*	0.16	0.33	0.43	0.52
6-31G**	0.12	0.26	0.34	0.40

Un altro metodo per definire le cariche atomiche, *partizione di Löwdin*, si basa sull'uso di OM in base di AO ortogonali :

$$FC = SCE$$

$$\{S^{-\frac{1}{2}}FS^{-\frac{1}{2}}\}\{S^{\frac{1}{2}}C\} = \{S^{-\frac{1}{2}}S^{\frac{1}{2}}\}\{S^{\frac{1}{2}}C\}\epsilon$$

$$F'C' = C'E \quad C = S^{-\frac{1}{2}}C'$$

Nella base atomica ortogonale la matrice densità è diagonale:

$$\sum_A \sum_{\mu \in A} P'_{\mu\mu} = N$$

le cariche atomiche ottenute con i due metodi sono diverse, coerenti all'interno del metodo scelto. Non devono essere utilizzate per il calcolo del dipolo molecolare.

Vediamo ora due metodi per assegnare cariche nette agli atomi in una molecola che non dipendono dal set base, ma solo dalla densità elettronica.

Analisi di popolazione basata sul potenziale elettrostatico ♠

Il potenziale elettrostatico in un punto è la somma del contributo dei nuclei e della densità elettronica:

$$V(\mathbf{R}) = \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r}$$

Conoscendo le cariche nette attribuibili agli atomi si ha:

$$V'(\mathbf{R}) = \sum_A^M \frac{q_A}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_A|}$$

Le cariche agli atomi del sistema sono attribuite facendo un best fitting fra i valori del potenziale $V(\mathbf{R})$, calcolato esattamente a partire dalla densità elettronica, ed i valori ottenuti con cariche efficaci attribuite agli atomi. Le cariche sono considerate parametri, la loro somma deve essere pari alla carica della molecola.

Analisi di popolazione basata sulla densità elettronica ♠

La carica degli atomi in una molecola non è una osservabile, non esiste un operatore quantistico che estragga questa informazione dalla funzione d'onda, o dalla densità di carica. L'integrazione della densità elettronica in un bacino di integrazione attribuibile all'atomo nella molecola potrebbe fornire un valore corretto della carica, qualora vi fosse modo di definire una procedura univoca per determinare il contorno del bacino.

Il metodo *Atoms In Molecules* (AIM) sviluppato da Bader (1990) analizza la topologia della densità elettronica, $\rho(\mathbf{R})$, identificando massimi, minimi e punti a sella come i punti, *punti critici*, in cui $\nabla\rho(\mathbf{R})$, il gradiente della densità elettronica si annulla. L'analisi degli autovalori dell'Hessiano (matrice 3X3 delle derivate seconde) nei punti critici permette di identificare il tipo di punto.

Definito: *rank* il numero di autovalori non nulli e *signature* la somma algebrica dei segni degli autovalori, il punto critico è caratterizzato dalla coppia di numeri (rank,signature).

3,-3 punto di massimo, *attrattore*, coincide quasi sempre con un nucleo

3,-1 punto di sella, identifica un legame chimico

3,+1 identifica un anello

3,+3 minimo assoluto, identifica una struttura chiusa, una gabbia

L'analisi del gradiente della densità elettronica come un campo vettoriale permette di associare ad ogni attrattore (nucleo) un bacino, definito dalla superficie a flusso zero. Integrando all'interno del bacino si possono definire grandezze locali, assegnabili agli atomi nella molecola: carica, energia cinetica, energia totale, le proprietà locali sono trasferibili da una molecola all'altra, fornendo dati quantitativi al linguaggio della chimica organica, "gruppi funzionali".

4.18 Localizzazione di Orbitali Molecolari ♠

Una funzione d'onda multielettronica può essere scritta sotto forma di un singolo determinante di Slater, costruito con un set di Spin Orbitali ortonormali:

$$\Phi(1, 2, 3, \dots, N) = (N!)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_i(1) & \dots & \phi_j(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_i(2) & \dots & \phi_j(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(i) & \phi_2(i) & \dots & \phi_i(i) & \dots & \phi_j(i) & \dots & \phi_N(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(j) & \phi_2(j) & \dots & \phi_i(j) & \dots & \phi_j(j) & \dots & \phi_N(j) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_i(N) & \dots & \phi_j(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

La funzione d'onda è definita a meno di una trasformazione unitaria degli Orbitali Molecolari (MO) $\{\varphi_i\}$ ($\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma)$):

$$\varphi' = \mathbf{U}\varphi \quad \varphi'_i = \sum_l \varphi_l u_{li} \quad \langle \varphi_l | \varphi_m \rangle = \delta_{lm}$$

$$\langle \varphi'_i | \varphi'_j \rangle = \sum_l \sum_m u_{li}^* u_{mj} \langle \varphi_l | \varphi_m \rangle = \sum_l u_{li}^* u_{lj} = \delta_{ij}$$

La matrice Δ' , costruita con il set di orbitali trasformati $\{\varphi'_i\}$, da cui si ricava il determinante di Slater, è data da:

$$\Delta' = \Delta \mathbf{U} \longrightarrow |\Delta'| = |\Delta| |\mathbf{U}| = \pm |\Delta|$$

L'arbitrarietà nella scelta della matrice unitaria \mathbf{U} può essere usata per cercare quella trasformazione unitaria che localizza al massimo gli orbitali molecolari $\{\varphi_i\}$.

Il modello tradizionale dei legami molecolari li attribuisce alla maggiore probabilità di trovare elettroni nella zona internucleare.

Gli Orbitali Molecolari ottenuti come autofunzioni dell'operatore di Fock sono anche autofunzioni degli operatori di simmetria del gruppo punto della molecola considerata, e sono delocalizzati su tutta la molecola.

Una lettura "chimica" degli orbitali molecolari richiede la loro localizzazione in una zona limitata di spazio.

Orbitali molecolari localizzati rendono possibile il trasferimento delle funzioni monoelettroniche da una molecola ad un'altra simile (ad esempio, lo studio di diversi gruppi funzionali collegati allo stesso nucleo)

La disponibilità di funzioni monoelettroniche estremamente localizzate fornisce una base più trattabile per lo studio della correlazione coulombiana, dato che

rende corretto prendere in considerazione solo la correlazione fra coppie di elettroni.

Per localizzare gli orbitali occorre definire una grandezza "misura" della localizzazione, calcolata come valor medio di un operatore bielettronico.

Una delle tecniche di localizzazione è stata proposta da Boys nel 1960 (Rev. Mod. Phys. **32**, 296, 1960)

Si cerca di individuare il set di orbitali localizzati cercando le condizioni di *minimo* del valor medio del quadrato della distanza fra due elettroni descritti dallo stesso orbitale:

$$I = \sum_i^{OM} \langle \varphi'_i(1)\varphi'_i(2) | (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 | \varphi'_i(1)\varphi'_i(2) \rangle$$

tenendo presente che:

$$(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 = \mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 - 2\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$$

si ottiene:

$$I = \sum_i^{OM} \{ \langle \varphi'_i\varphi'_i | \mathbf{r}_1^2 | \varphi'_i\varphi'_i \rangle + \langle \varphi'_i\varphi'_i | \mathbf{r}_2^2 | \varphi'_i\varphi'_i \rangle - 2 \langle \varphi'_i\varphi'_i | \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 | \varphi'_i\varphi'_i \rangle \}$$

Gli integrali possono essere fattorizzati nel prodotto di un integrale sulle coordinate del primo elettrone per l'integrale sulle coordinate del secondo elettrone.

$$I = \sum_i^{OM} \{ \langle \varphi'_i | \varphi'_i \rangle \langle \varphi'_i | \mathbf{r}_1^2 | \varphi'_i \rangle + \langle \varphi'_i | \varphi'_i \rangle \langle \varphi'_i | \mathbf{r}_2^2 | \varphi'_i \rangle - 2 \langle \varphi'_i | \mathbf{r}_1 | \varphi'_i \rangle \cdot \langle \varphi'_i | \mathbf{r}_2 | \varphi'_i \rangle \} = 2 \sum_i^{OM} \langle \varphi'_i | \mathbf{r}^2 | \varphi'_i \rangle - 2 \sum_i^{OM} \mathbf{R}_i^2$$

\mathbf{R}_i , "centroide" dell'orbitale i-esimo, è il valore medio di \mathbf{r} , posizione dell'elettrone descritto dall'orbitale φ'_i .

Il primo termine è invariante rispetto a trasformazioni unitarie. La ricerca delle condizioni di minimo di I corrisponde alla ricerca delle condizioni di massimo di $\sum_i^{OM} \mathbf{R}_i^2$.

Data la trasformazione unitaria:

$$\varphi''_i = \sum_{\ell} \varphi'_\ell u_{\ell,i}$$

$$\begin{aligned} \sum_i^{OM} \langle \varphi_i'' | \mathbf{r}^2 | \varphi_i'' \rangle &= \sum_i \langle \sum_\ell \varphi_\ell' u_{\ell,i} | \mathbf{r}^2 | \sum_m \varphi_m' u_{m,i} \rangle = \\ &= \sum_\ell \sum_m \sum_i u_{\ell,i}^* u_{m,i} \langle \varphi_\ell' | \mathbf{r}^2 | \varphi_m' \rangle = \sum_\ell \langle \varphi_\ell' | \mathbf{r}^2 | \varphi_\ell' \rangle \end{aligned}$$

Si è tenuto presente che \mathbf{U} è una matrice di trasformazione unitaria, per cui: $\sum_i u_{\ell,i}^* u_{m,i} = \delta_{m,\ell}$.

Il significato della ricerca delle condizioni di massimo del termine $\sum_i^{OM} \mathbf{R}_i^2$ è più chiaro se si considera che ciò equivale alla ricerca del massimo della somma dei quadrati delle distanze dei centroidi fra di loro:

$$\begin{aligned} J &= \sum_i \sum_j (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 = \sum_j \sum_i \mathbf{R}_i^2 + \sum_i \sum_j \mathbf{R}_j^2 - 2 \left(\sum_i \mathbf{R}_i \right) \cdot \left(\sum_j \mathbf{R}_j \right) \\ &= 2n \sum_i \mathbf{R}_i^2 - 2 \left(\sum_i \mathbf{R}_i \right)^2 \end{aligned}$$

Il secondo termine è invariante rispetto a trasformazioni unitarie. La minimizzazione di I equivale alla massimizzazione di J .

Metodo di calcolo per la localizzazione

L'individuazione di un set di orbitali localizzati vienet ottenuta mediante la costruzione con metodo iterativo di una matrice unitaria \mathbf{U} tale da massimizzare:

$$\begin{aligned} I' &= \sum_i^{OM} \langle \varphi_i' | \mathbf{r} | \varphi_i' \rangle^2 = \sum_i \langle \sum_\ell \varphi_\ell' u_{\ell,i} | \mathbf{r} | \sum_m \varphi_m' u_{m,i} \rangle^2 = \\ &= \sum_i \left(\sum_\ell \sum_m u_{\ell,i} u_{m,i} \langle \sum_\mu \chi_\mu c_{\mu,\ell} | \mathbf{r} | \sum_\nu \chi_\nu c_{\nu,m} \rangle \right)^2 \\ &= \sum_i \left(\sum_\ell \sum_m u_{\ell,i} u_{m,i} \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu,\ell} c_{\nu,m} \langle \chi_\mu | \mathbf{r} | \chi_\nu \rangle \right)^2 \end{aligned}$$

Viene calcolata la matrice di dipolo, rappresentazione di \mathbf{r} nella base degli orbitali atomici. Partendo dal set di OM ottenuti come autofunzioni dell'hamiltoniano monoelettronico, si sceglie una coppia ℓ, m , e si trova la trasformazione unitaria (cos teta sen teta/sen teta cos teta) che massimizza I . Iterativamente si procede su tutte le coppie, fino a autoconsistenza: iterazioni successive non modificano

il valore di I . Autoconsistenza non significa perfetta localizzazione. Ad esempio se si valuta la localizzazione mediante il valore del momento quadratico sferico di ogni orbitale rispetto al proprio centroide (posizione del baricentro della carica descritta da quello orbitale), $\langle \varphi'_i | (\mathbf{r} - \mathbf{R})^2 | \varphi'_i \rangle$ si constata che gli orbitali π sono assai poco localizzabili.

4.19 La correlazione elettronica

L'hamiltoniano di Hartree-Fock tiene conto della interazione di un elettrone con il campo medio degli altri. L'energia che si ottiene è sempre più elevata di quella vera, dato che non si tiene conto della correlazione dei moti degli elettroni. Per elettroni di uguale spin si tiene conto di una *correlazione di spin*, dovuta alla forma antisimmetrica della funzione d'onda. L'errore dovuto al campo medio è particolarmente grave nello studio delle superfici di potenziale, dato che la energia di correlazione cambia al variare della geometria.

La funzione d'onda esatta può essere scritta come combinazione lineare di tutti i determinanti costruiti a partire dal set completo delle autofunzioni dell'operatore di Fock:

$$\Psi = a_0\Phi_0 + \underbrace{\sum_{ia} a_i^a \Phi_i^a}_{\Phi_{S,Single}} + \underbrace{\sum_{i<j, a<b} a_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}}_{\Phi_{D,Double}} + \underbrace{\sum_{i<j<k, a<b<c} a_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc}}_{\Phi_{T,Triple}} + \dots$$

Le energie esatte dello stato fondamentale e degli stati eccitati sono gli autovalori della matrice hamiltoniana, rappresentazione dell'operatore hamiltoniano nella base completa di determinanti. Il più basso autovalore della matrice hamiltoniana, indicato con \mathcal{E}_0 è l'energia esatta non relativistica dello stato fondamentale del sistema, nella approssimazione di Born-Oppenheimer. L'energia di correlazione è definita come:

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

E_0 è l'energia dello stato fondamentale al limite Hartree-Fock.

Vi sono tre metodi principali per tenere conto della correlazione, sia nelle funzione d-onda che nel calcolo della energia:

sigla	metodo	variazionale	size consistent
CI	Configuration interaction	si	solo full CI
MBPT	Many Body Perturbation Theory	no	si
CC	Coupled Cluster	no	si

La energia di correlazione esatta, dato il set base, si ottiene con un calcolo full CI, un calcolo Coupled Cluster con operatore di cluster non troncato, con un calcolo perturbativo Møller-Plesset esteso ad ordine infinito.

Una stima della sola correzione di correlazione all'energia può essere ottenuta utilizzando i funzionali di scambio e correlazione del metodo DFT, applicati alla densità elettronica Hartree-Fock. I risultati sono molto buoni.

CI - Interazione di configurazioni ♠

Il metodo si basa sul teorema variazionale, per determinare i coefficienti della combinazione lineare di determinanti, imponendo la condizione che l'energia sia un minimo (in realtà si cerca un punto stazionario). Si otterrebbe la energia esatta, se il set base fosse completo. Se l'espansione CI è completa (full CI), si ottiene la soluzione "esatta", data la base finita. Il numero di determinanti che si ottengono con una base di m funzioni spin orbitali, per un sistema di N elettroni, è

$$N_{det} = \frac{m!}{m!(m-N)!}$$

Il numero totale di determinanti che possono essere generati dipende dalle dimensioni del set base, più grande è la base più numerosi sono gli MO virtuali utilizzabili per costruire determinanti corrispondenti a configurazioni eccitate, migliore è la soluzione ottenibile con una base finita.

Nel calcolo degli elementi della matrice hamiltoniana si deve tenere conto che alcuni elementi sono nulli:

- L'operatore hamiltoniano è bieletronico: sono nulli, per ortogonalità degli spin orbitali, gli elementi di matrice fra determinanti che differiscano di più di 2 spin-orbitali.
- L'operatore hamiltoniano non contiene lo spin: sono nulli, per ortogonalità di spin gli elementi di matrice fra determinanti che hanno spin totale diverso.
Si costruiscono combinazioni lineari di determinanti, *Spin Adapted Configuration, SAC*, o *Configurational State Functions, CSF*, che siano autofunzioni corrette degli operatori di spin.
- Se il sistema ha simmetria, alcuni elementi sono nulli per simmetria. La simmetria di un determinante è data dal prodotto diretto delle simmetrie degli MO. L'hamiltoniano appartiene sempre alla rappresentazione total-simmetrica, per cui se due determinanti appartengono a rappresentazioni irriducibili diverse, l'elemento di matrice è nullo.
- Si può dimostrare (Teorema di Brillouin) che determinanti monoeccitati non interagiscono con il determinante fondamentale di Hartree-Fock: $\langle D^0 | \hat{H} | D_i^a \rangle = 0$.

La struttura della matrice hamiltoniana "full CI" è la seguente ($H_{mn} = \langle \Phi_m | H | \Phi_n \rangle$):

	Φ_{HF}	Φ_S	Φ_D	Φ_T	Φ_Q	\dots
Φ_{HF}	E_{HF}	0	H_{0D}	0	0	\dots
Φ_S		H_{SS}	H_{SD}	H_{ST}	0	\dots
Φ_D			H_{DD}	H_{DT}	H_{DQ}	\dots
Φ_T				H_{TT}	H_{TQ}	\dots
Φ_Q					H_{QQ}	\dots
\vdots						\vdots

Dato che le monoeccitate non si mescolano direttamente con la configurazione fondamentale, non hanno un grande effetto sulla energia dello stato fondamentale. Sono importanti per gli effetti sulla densità di carica, e necessarie per una corretta descrizione di alcune proprietà monoelettroniche (dipolo).

Per ottenere gli elementi di matrice, devono essere valutati integrali mono- e bi-elettronici sugli MO. Il calcolo della funzione d'onda HF ha richiesto il calcolo di integrali sulle funzioni base:

$$\langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m c_{\mu i} c_{\nu j} \langle \chi_{\mu} | h | \chi_{\nu} \rangle$$

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_l \rangle = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m \sum_{\lambda}^m \sum_{\rho}^m c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\lambda k} c_{\rho l} \langle \chi_{\mu} \chi_{\nu} | \frac{1}{r_{12}} | \chi_{\lambda} \chi_{\rho} \rangle$$

La trasformazione degli integrali dalla base atomica a quella molecolare, detta trasformazione a 4 indici, è un passo che dipende da M^5 , e molte tecniche numeriche sono state sviluppate per ridurre il peso.

Le dimensioni di una matrice full CI sono assai rilevanti anche per sistemi piccoli, dato che il numero di determinanti eccitati cresce con il fattoriale delle dimensioni della base.

La molecola di H_2O in base 6-31G(d) prevede 24 490 201 singoletti, considerando le eccitazioni fino al livello 8. Esistono tecniche iterative per estrarre i più bassi autovalori di una matrice, ed ottenere quindi la energia dello stato fondamentale corretta.

Per avere un metodo applicabile a sistemi di dimensioni ragionevoli, la espansione CI deve essere troncata. Il metodo rimane variazionale, ma si perde la size consistency. I termini di cui si tiene conto nella CI troncata sono indicati con sigle, che identificano il metodo.

CI	full CI	
CIS	Φ_S	CI single
CISD	$\Phi_S\Phi_D$	CI single double
CISDT	$\Phi_S\Phi_D\Phi_T$	single double triply excited
CISDTQ	$\Phi_S\Phi_D\Phi_T\Phi_Q$	single double triply quadruply excited

CISD è l'unico metodo applicabile di routine, ma l'errore dovuto alla size inconsistency lo rende sempre meno accettabile al crescere delle dimensioni del sistema.

Esistono altri metodi per il calcolo di funzioni d'onda polideterminanti, in cui i determinanti da includere nella CI vengono selezionati a priori.

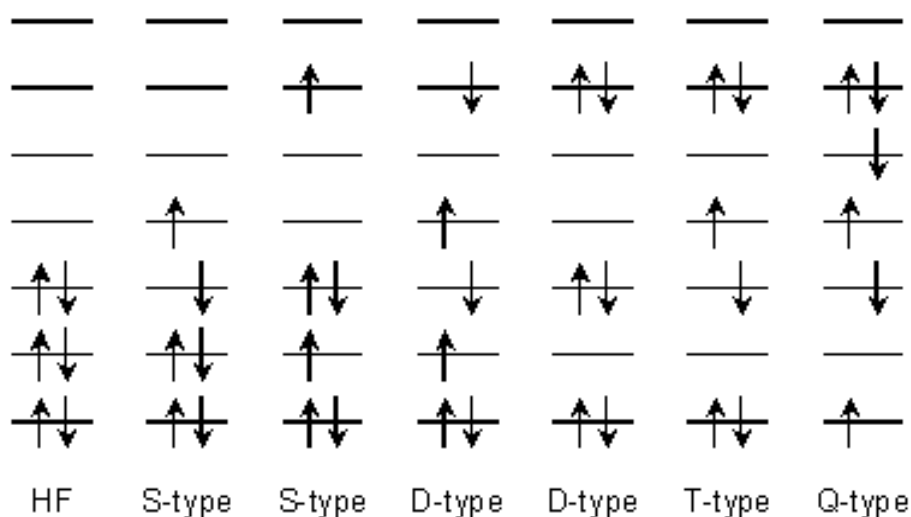
MCSCF Multi-Configuration-Self-Consistent-Field

Vengono determinati, in un procedimento iterativo, sia i coefficienti MO che quelli della combinazione lineare di determinanti

CASSCF Complete Active Space-Self-Consistent-Field

Le configurazioni da includere nella CI sono selezionate suddividendo gli MO in *attivi* e *non attivi*. Gli MO non attivi sono doppiamente occupati, o vuoti (orbitali di core e i virtuali più elevati in energia). Viene quindi fatta una full CI a partire dagli MO attivi, e in un calcolo MCSCF vengono include tutte le configurazioni adattate per simmetria che ne possono derivare.

Figure 4.4: Esempi di determinanti di Slater generati da una soluzione HF di riferimento.



Metodi Coupled Cluster ♠

I metodi perturbativi aggiungono tutti i tipi di correzione (S, D, T, Q ...) alla funzione d'onda di riferimento fino ad un certo ordine (2,3,4, etc). I metodi Coupled Cluster includono tutte le correzioni di un certo tipo fino ad ordine infinito. La funzione d'onda coupled cluster è definita come:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0$$

(Φ_0 è normalizzata, Ψ non è normalizzata).

L'operatore e^T è definito dalla espansione di Taylor:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k$$

T, operatore di cluster (is usa lo stesso simbolo per l'operatore cinetico, ma non vi è relazione):

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$$

L'operatore T_i agisce sulla funzione d'onda HF Φ_0 di riferimento, e genera tutti gli i-esimi determinanti di Slater eccitati:

$$T_1 \Phi_0 = \sum_i^N \sum_{a=N+1}^{\infty} t_i^a \Phi_i^a \quad \text{one - particle excitation operator}$$

$$T_2 \Phi_0 = \sum_{i+1}^N \sum_i^{N-1} \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad \text{two - particle excitation operator}$$

I coefficienti t sono detti ampiezze. L'operatore esponenziale e^T esprime Ψ come combinazione di tutti i determinanti che possono essere ottenuti eccitando elettroni da MO occupati a MO virtuali.

Usando la funzione d'onda coupled cluster l'equazione di Schroedinger diventa

$$\hat{H} e^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0$$

L'energia coupled cluster è data da:

$$E_{cc} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^T \Phi_0 \rangle$$

Se tutti gli operatori di cluster, fino a T_N sono inclusi nell'espansione di T, cioè se l'espansione è completa, la funzione d'onda CC corrisponde a quella full CI.

Due sono le approssimazioni fondamentali:

- Il set base non è completo, vi è un errore dovuto al troncamento della base;
- Nella definizione di T non vengono inclusi tutti gli operatori fino a N, ma solo quelli più importanti:

CCD si include solo il termine \hat{T}_2 : $\hat{T} \equiv \hat{T}_2$;

CCSD: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

CCSDT: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$

CCD, CCSD, CCSDT sono metodi size consistent, non variazionali. CCD e CCSD scalano come m^6 (m dimensioni della base), CCSDT scala come m^8 . L'unico metodo applicabile a molecole di dimensioni medie è CCSD.

Teoria delle perturbazioni di Møller Plesset - MP ♠

Varie teorie perturbative sono state sviluppate da chimici e fisici per trattare sistemi di molte particelle interagenti, non descrivibili con semplici potenziali a coppie additivi. Questi metodi sono detti **Many Body Perturbation Theory (MBPT)**.

Nel 1934 Møller e Plesset proposero un trattamento perturbativo, **MP**, per lo studio di atomi e molecole, in cui la funzione d'onda imperturbata è la funzione d'onda Hartree-Fock, ma solo nel 1975 vi furono le prime applicazioni pratiche. Il metodo è size-extensive, cioè garantisce che l'energia di N molecole non interagenti sia uguale a N volte l'energia della singola molecola. Il metodo è size-consistent, cioè l'energia del sistema AB è uguale alla somma della energia del sistema A e del sistema B isolati, quando la distanza fra A e B tende a ∞ . Il metodo è presentato solo per lo stato fondamentale di molecole *closed shell*. In un sistema closed shell gli spin orbitali, prodotto di una funzione delle sole coordinate spaziali, orbitale, per una funzione della coordinata di spin, $\phi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi_i(\mathbf{r})\sigma_i(\sigma)$, condividono a coppie α e β lo stesso orbitale. Le equazioni di Fock hanno la forma:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1)$$

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1a}} + \sum_i^N [\hat{J}(1) - \hat{K}(1)]$$

\hat{J} e \hat{K} sono gli operatori coulombiano e di scambio, costruiti sugli spin-orbitali: l'integrazione sulle coordinate spaziali è seguita dalla somma sulle coordinate di spin dell'elettrone. L'hamiltoniano imperturbato ha la forma:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{F}(i)$$

La funzione d'onda per lo stato fondamentale è un determinante di Slater, Φ_0 , costruito con gli spin orbitali a più bassa energia. L'espansione del determinante consiste in $N!$ addendi, ognuno dei quali è autofunzione di \hat{H}^0 , con lo stesso autovalore. Consideriamo ad esempio, in un sistema con 4 elettroni, l'addendo corrispondente alla permutazione fondamentale 1234, e quello corrispondente alla permutazione 3241:

$$[\hat{F}(1) + \hat{F}(2) + \hat{F}(3) + \hat{F}(4)]\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\phi_4(4) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\phi_4(4)$$

$$[\hat{F}(1) + \hat{F}(2) + \hat{F}(3) + \hat{F}(4)]\phi_1(3)\phi_2(2)\phi_3(4)\phi_4(1) = (\varepsilon_4 + \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_3)\phi_1(3)\phi_2(2)\phi_3(4)\phi_4(1)$$

Ne consegue che:

$$\hat{H}^0\Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0 \quad E_0^{(0)} = \sum_{m=1}^N \varepsilon_m$$

Le autofunzioni dell'hamiltoniano imperturbato sono le funzioni imperturbate di ordine zero. Il determinante Φ_0 corrisponde allo stato fondamentale. L'operatore di Fock è un operatore hermitiano, le sue autofunzioni costituiscono un set completo ortonormale. Le autofunzioni corrispondenti ai più bassi N autovalori sono usate per costruire Φ_0 . Anche tutti i possibili prodotti antisimmetrizzati delle autofunzioni di \hat{F} sono autofunzioni di \hat{H}^0 , e corrispondono a determinanti che descrivono configurazioni eccitate.

La perturbazione è definita come la differenza fra l'hamiltoniano elettrostatico esatto e quello imperturbato:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_n \sum_{m>n} \frac{1}{r_{mn}} - \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)]$$

La perturbazione \hat{H}' è la differenza fra la vera repulsione elettronica ed il potenziale inter-elettronico di Hartree-Fock, che è un potenziale medio.

La correzione perturbativa al primo ordine, sommata alla energia dello stato imperturbato, fornisce la energia corretta al primo ordine (energia HF):

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = E_{HF}$$

(l'indice 0 indica lo stato imperturbato, l'apice 0 (o 1) indica ordine 0 (o 1) della correzione). Per migliorare la energia Hartree-Fock, occorre calcolare la correzione al secondo ordine:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Phi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}}$$

La correzione perturbativa al secondo ordine ha sempre segno negativo: il numeratore è definito positivo, al denominatore si ha sempre che $E_0^{(0)} - E_s^{(0)} < 0$, dato che $E_0^{(0)}$ è l'energia dello stato fondamentale. $\Phi_s^{(0)}$ indica una delle autofunzioni imperturbate, corrispondente ad uno dei determinanti (che descrivono

configurazioni eccitate) che si possono ottenere con N spin-orbitali. I determinanti possono essere classificati contando il numero di orbitali virtuali usati, detto *livello di eccitazione*. I valori degli integrali $\langle \Phi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0^{(0)} \rangle$ sono definiti dalle regole di Slater-Condon e dal teorema di Brillouin: dato che uno dei determinanti corrisponde sempre allo stato fondamentale, gli unici determinanti che contribuiscono hanno livello di eccitazione 2, Φ_{ij}^{ab} :

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle = \int \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d1 d2$$

L'energia corretta al secondo ordine è detta MP2.

Le due sommatorie infinite si estendono, nei calcoli reali, a tutte le funzioni del set base, che è finito. L'errore dovuto al troncamento della base si somma perciò all'errore dovuto al troncamento della espansione perturbativa. L'errore dovuto alla inadeguatezza della base è sempre superiore all'errore dovuto al troncamento del metodo usato per calcolare la correlazione.

Si possono calcolare correzioni perturbative MP3, MP4, con tempi di calcolo che, data una base m, sono proporzionali a m^5 (MP2), m^7 (MP4), m^8 (MP5), m^9 (MP6).

I metodi MP non danno buoni risultati se la geometria è lontana dall'equilibrio, e non sono applicabili in modo generale agli stati elettronici eccitati.

Nota - D indica un determinante di Slater, D^0 stato fondamentale

Teorema di Brillouin: $\langle D^0 | \hat{H} | D_i^a \rangle = 0$

4.20 DFT - Density Functional Theory

DFT - Density Functional Theory (addendum)

B. Civalleri - November 19, 2007

Introduzione

Consideriamo l'approccio tradizionale (o standard) ai metodi della meccanica quantistica incentrato sull'uso come variabile base della funzione d'onda.

Per una molecola con N elettroni si deve risolvere l'equazione di Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, dove l'operatore Hamiltoniano elettronico ha l'espressione

$$\hat{H}^{elec} = -1/2 \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{ia}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}} \quad (4.11)$$

dove $\mathbf{r}_{ia} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e $\mathbf{R}_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$.

\hat{H}^{elec} può essere riscritto evidenziando la dipendenza da un potenziale esterno, V_{ext} , rappresentato dall'interazione con i nuclei atomici, $v(\mathbf{r}_i) = \sum_A^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{ia}}$, quindi

$$\hat{H}^{elec} = -1/2 \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (4.12)$$

Dalle relazioni (4.11) e (4.12) risulta che \hat{H}^{elec} è completamente definito quando sono noti:

1. il numero di elettroni, N
2. il potenziale esterno, V_{ext} , che a sua volta è definito da
 - carica nucleare, Z_A
 - posizione dei nuclei, \mathbf{R}_A

Dato l'operatore \hat{H} (tralasciamo l'indicazione *elec*) è possibile risolvere l'equazione di Schrödinger e ottenere la funzione d'onda e l'energia. Per fare questo siamo aiutati da un importante strumento: il principio variazionale, che stabilisce che

$$\langle \Psi_{tr} | \hat{H} | \Psi_{tr} \rangle = E_{tr} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

esiste quindi una relazione funzionale tra E e Ψ

$$E = E[\Psi]$$

L'energia è un funzionale della funzione d'onda.

Possiamo esprimere il principio variazionale anche come

$$E = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T}_e + \widehat{V}_{ext} + \widehat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

dove $\Psi \rightarrow N$ significa che si ricerca la Ψ tra tutte le funzioni d'onda N -elettroniche fisicamente accettabili (continue, con derivate continue e di quadrato integrabile - vedere primo postulato della QM)

Ad esempio per il metodo Hartree-Fock si ha

$$E = \min_{\Phi \rightarrow N} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \min_{\Phi \rightarrow N} E[\Phi]$$

dove il minimo si ottiene ricercando il miglior set di spinorbitali che definiscono il determinante di Slater, Φ .

Quindi, mettendo insieme tutte queste osservazioni possiamo dire che dati $\{N, Z_A, \mathbf{R}_A\}$ questi definiscono l'operatore hamiltoniano che attraverso la soluzione dell'equazione di Schrödinger determinano Ψ e l'energia, E . Possiamo indicare questo con

$$\{N, Z_A, \mathbf{R}_A\} \implies \hat{H} \implies \Psi \implies E$$

Otteniamo, allora, che

$$E = E[N, V_{ext}]$$

dove si evidenzia che l'energia dipende dal numero di elettroni e dal potenziale esterno.

La relazione funzionale scritta sopra non vale solo per l'energia, ma per qualsiasi altra osservabile. Il valore di aspettazione per un'osservabile è dato infatti da $O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$.

Anche la densità elettronica, $\rho(\mathbf{r})$, si può ottenere da Ψ come

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N$$

questa è la probabilità di trovare uno qualsiasi degli N elettroni nell'elemento di volume $d\mathbf{r}_1$ con spin arbitrario (gli altri $N - 1$ elettroni hanno posizione e spin arbitrari). $\rho(\mathbf{r})$ è più propriamente una densità di probabilità.

La densità elettronica, $\rho(\mathbf{r})$, ha una serie di importanti proprietà

- $\rho(\mathbf{r})$ è positiva
- $\rho(\mathbf{r})$ dipende dalle sole variabili spaziali: $\rho(x, y, z)$
- $\rho(\mathbf{r})$ svanisce all'infinito: $\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$

- integrata dà il numero di elettroni totale: $\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N$

Inoltre, $\rho(\mathbf{r})$

- è un osservabile fisica, ottenibile da esperimenti di diffrazione di raggi X
- presenta dei massimi solo in corrispondenza della posizione dei nuclei, \mathbf{R}_A
- sui nuclei è presente una cuspidè, conseguenza della singolarità nel termine $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ dell'hamiltoniano per $r_{iA} \rightarrow 0$. Questa cuspidè dipende dalla carica nucleare attraverso la relazione

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\mathbf{r}) = 0$$

dove $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ è la media sferica di $\rho(\mathbf{r})$

- decade con un andamento esponenziale asintotico per grandi distanze dai nuclei come

$$\rho(\mathbf{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\mathbf{r}|]$$

dove I è il potenziale di ionizzazione

Quindi $\rho(\mathbf{r})$, come Ψ , contiene tutti gli ingredienti necessari per definire l'operatore hamiltoniano: N, Z_A, \mathbf{R}_A ; e di conseguenza tutte le proprietà molecolari. Si può scrivere

$$\rho(\mathbf{r}) \implies \{N, Z_A, \mathbf{R}_A\} \implies \hat{H} \implies \Psi \implies E$$

Possiamo allora affermare che l'energia è un funzionale della densità elettronica

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]$$

e vale il seguente principio variazionale

$$E = \min_{\rho \rightarrow N, V_{ext}} E[\rho]$$

dove $\rho \rightarrow N, V_{ext}$ indica che la ricerca va fatta su tutte le ρ accettabili dal punto di vista fisico e cioè che integrate diano il numero totale di elettroni, N , e che definiscano univocamente il potenziale esterno, V_{ext} .

Questi due risultati corrispondono ai due teoremi di Hohenberg-Kohn. Il primo stabilisce l'esistenza del funzionale, $E[\rho]$, e il secondo definisce un principio variazionale.

Tratto dalla sezione 15.20 di:

I.R. Levine, "Quantum Chemistry", V edizione Prentice Hall, Upper Saddle River, 2000

La funzione d'onda per un sistema di N elettroni dipende da $3N$ coordinate spaziali e da N coordinate di spin. L'operatore hamiltoniano e tutti gli operatori che corrispondono ad osservabili fisiche contengono solo termini che dipendono dalle coordinate spaziali di uno e due elettroni, per cui gran parte della informazione contenuta nella funzione d'onda non può essere estratta. Il metodo del funzionale della densità, **DFT**, permette il calcolo delle proprietà elettroniche dello stato fondamentale, nota la densità elettronica. Il valore dell'energia include la correlazione, e sarebbe esatto, se il funzionale di correlazione e scambio alla base del metodo fosse noto.

Nel 1964 Hohenberg e Kohn (HK; Kohn vinse il premio Nobel 1999 per la chimica, condiviso con Pople) dimostrarono il seguente teorema:

L'energia e le altre proprietà dello stato fondamentale non degenero di una molecola sono determinate in modo univoco dalla densità di probabilità elettronica $\rho(x, y, z)$.

La dimostrazione del teorema prova anche che la densità elettronica dello stato fondamentale ρ_0 determina il potenziale esterno v (a meno di una costante additiva che definisce lo zero dell'energia) ed il numero di elettroni. ρ_0 determina quindi l'hamiltoniano elettronico, l'energia e le altre proprietà.

L'energia dello stato fondamentale è un funzionale di $\rho(x, y, z)$:

$$E_0 = E_0[\rho_0(x, y, z)]$$

Le parentesi quadre indicano una relazione funzionale. Un funzionale è una regola che associa un numero ad una funzione, ad esempio alla funzione d'onda è associato il numero energia dalla relazione: $E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$: l'energia è un funzionale di Φ .

L'hamiltoniano elettrostatico, per la parte elettronica, è la somma della energia cinetica degli elettroni, della attrazione elettroni-nuclei, e della repulsione elettroni-elettroni:

$$\hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = -1/2 \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$
$$v(\mathbf{r}_i) = \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{ia}}$$

$v(\mathbf{r}_i)$, energia potenziale di interazione fra l'elettrone i -esimo ed i nuclei dipende solo dalle coordinate x, y, z dell'elettrone i -esimo e dalle coordinate nucleari (costanti nella approssimazione di Born Oppenheimer). Il potenziale v è detto *potenziale esterno*, dato che è generato da cariche esterne al sistema di elettroni. Il valor medio dell'hamiltoniano per lo stato fondamentale è dato da:

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$$

Ognuno dei valori medi è una proprietà molecolare determinata dalla funzione d'onda dello stato fondamentale, che è determinata a sua volta dalla densità elettronica (l'indice v evidenzia la dipendenza di E_0 dal potenziale esterno v)

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$$

$$\hat{V}_{Ne}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) = - \sum_i^N \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

$$\bar{V}_{Ne} = \langle \Psi_0 | \sum_i^N v(\mathbf{r})_i | \Psi_0 \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Nota ρ_0 , il contributo $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ è noto, ma non sono noti i funzionali per calcolare \bar{T} e \bar{V}_{ee} .

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0]$$

Il funzionale $F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ è indipendente dal potenziale esterno. Una via per determinare ρ_0 è indicata dal teorema variazionale di Hohenberg-Kohn. Il teorema variazionale di Hohenberg-Kohn dimostra che:

Data una qualsiasi densità elettronica di prova, $\rho_{tr}(\mathbf{r})$, che soddisfi la relazione $\int \rho_{tr}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, e per cui valga $\rho_{tr}(\mathbf{r}) \geq 0$ per tutti i valori di \mathbf{r} , vale la seguente disuguaglianza:

$$E_0 \leq E_v[\rho_{tr}]$$

La densità elettronica vera dello stato fondamentale corrisponde al minimo del funzionale energia $E_v[\rho]$.

Il teorema vale anche per stati degeneri.

Il teorema fondamentale di HK stabilisce che è possibile calcolare le proprietà dello stato fondamentale conoscendo ρ_0 , senza la necessità di conoscere la funzione d'onda. La via per conoscere ρ_0 , e quindi $E[\rho_0]$ è stata trovata da Kohn e Sham (KS) nel 1965.

KS considerano un sistema di riferimento fittizio, indicato con il suffisso s, costituito da N elettroni non interagenti, sottoposti allo stesso potenziale esterno $v_s(\mathbf{r})$, tale da rendere la densità elettronica del sistema di riferimento uguale a quella esatta della molecola: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. HK hanno dimostrato che la funzione densità di probabilità dello stato fondamentale determina il potenziale esterno: una volta nota ρ_s per il sistema di riferimento, anche il potenziale esterno $v_s[\rho_s(\mathbf{r}_i)]$ è univocamente determinato.

Nel sistema di riferimento gli elettroni non interagiscono, per cui l'hamiltoniano ha la forma:

$$\hat{H}_s = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_i \hat{h}_i^{KS}$$

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i)$$

\hat{h}_i^{KS} è l'hamiltoniano monoelettronico di KS.

L'hamiltoniano del sistema di riferimento può essere messo in relazione con l'hamiltoniano molecolare reale dalla relazione:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_i v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee}$$

Il valore del parametro λ varia da 0 (elettroni non interagenti, sistema di riferimento) a 1 (molecola reale); v_λ è il potenziale esterno che rende la densità elettronica del sistema con hamiltoniano \hat{H}_λ uguale a quella dello stato fondamentale della molecola.

Dato che il sistema di riferimento è costituito da particelle non interagenti, la funzione d'onda $\Psi_{s,0}$ per lo stato fondamentale del sistema di riferimento è il prodotto antisimmetrizzato degli spin-orbitali a più bassa energia u_i^{KS} , la cui parte spaziale si ottiene come autofunzione dell'operatore monoelettronico di Kohn-Sham:

$$\Psi_{s,0} = \hat{A} \prod_i^N u_i^{KS} \quad u_i^{KS} = \vartheta_i^{KS} \sigma_i$$

$$\hat{h}_i^{KS} \vartheta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \vartheta_i^{KS}$$

dove σ_i è la funzione di spin (α o β), e ϵ_i^{KS} sono le energie degli orbitali di Kohn e Sham. Quando lo stato fondamentale è *closed shell*, due elettroni a spin opposto sono descritti dalla stessa funzione spaziale, come nel metodo RHF.

L'equazione originale di Hohenberg-Kohn:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$$

può essere riformulata come segue. Definiamo (per semplicità si omette l'indice 0, $\rho_0 \equiv \rho$):

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho]$$

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

r_{12} è la distanza fra due punti in cui il valore della densità elettronica è rispettivamente $\rho(\mathbf{r}_1)$ e $\rho(\mathbf{r}_2)$, e l'integrale corrisponde alla energia di repulsione elettrostatica fra due elettroni descritti da una densità elettronica diffusa ρ . $\Delta\bar{T}$ è la differenza fra l'energia cinetica media dello stato fondamentale della molecola reale e del sistema di riferimento costituito da elettroni non interagenti (che generano la stessa densità elettronica del sistema reale).

L'equazione diventa:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$$

I funzionali $\Delta\bar{T}[\rho]$ e $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ sono incogniti. Definendo il **funzionale di correlazione e scambio** E_{xc} come:

$$E_{xc} \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$$

otteniamo:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

I primi tre addendi si calcolano facilmente, nota la densità elettronica, e danno il contributo principale all'energia. Il quarto addendo, $E_{xc}[\rho]$ fornisce un contributo relativamente piccolo, che deve essere valutato accuratamente.

Occorre ora trovare una via per conoscere la densità elettronica dello stato fondamentale. Ricordiamo che il sistema di riferimento di particelle non interagenti ha la stessa densità elettronica della molecola nello stato fondamentale: $\rho_s = \rho_0$. La densità di probabilità elettronica, quando la funzione d'onda sia un determinante di Slater costruito a partire dagli OM a più bassa energia, è data da:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^{nocc} |\vartheta_i^{KS}|^2$$

Nota ρ , è possibile calcolare il valore dei primi tre contributi ad E_0 .

$$E_0 = - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_i^{nocc} \langle \vartheta_i^{KS}(1) | \Delta_1^2 | \vartheta_i^{KS}(1) \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

All'energia elettronica viene poi aggiunto il termine (costante nella approssimazione Born Oppenheimer) della repulsione nucleare.

Gli orbitali di Kohn-Sham si ottengono basandosi sul teorema variazionale di Hohenberg-Kohn: data una densità elettronica approssimata ρ' , il cui integrale su tutto lo spazio configurazionale sia pari al numero di elettroni, l'energia ottenuta applicando il funzionale esatto alla densità approssimata è un limite superiore rispetto all'energia fornita dalla densità esatta:

$$\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

$$E_0[\rho'] \geq E_0[\rho_0]$$

Invece di variare ρ , si variano gli orbitali ϑ_i^{KS} , mantenendo il vincolo di ortogonalità. La densità elettronica che corrisponde al minimo della energia si ottiene risolvendo equazioni formalmente simili alle equazioni di Fock:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \vartheta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \vartheta_i^{KS}(1)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \vartheta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \vartheta_i^{KS}$$

Il funzionale di correlazione e scambio $v_{xc}(1)$ si ricava facendo la derivata funzionale della energia di correlazione e scambio $E_{xc}[\rho]$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Non definiamo la procedura per ottenere una derivata funzionale: assumendo che il funzionale universale $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ sia noto, la sua derivata funzionale è funzione di ρ , e, dato che ρ è funzione di \mathbf{r} , v_{xc} è funzione di \mathbf{r} : $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Il funzionale universale $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ non è noto, le più comuni proposte verranno esaminate in seguito.

Gli orbitali Kohn-Sham $\vartheta_i^{KS}(1)$ sono orbitali del sistema fittizio di riferimento, non hanno altro significato che quello di fornire la densità elettronica dello stato fondamentale del sistema reale.

Non esiste una funzione d'onda DFT.

In pratica si osserva che gli orbitali Kohn-Sham occupati sono molto simili agli orbitali Hartree-Fock, e vengono usati per gli stessi tipi di analisi delle proprietà molecolari. Non è valido il teorema di Koopman, nessun significato può essere attribuito agli autovalori, eccetto quello che corrisponde al più alto orbitale occupato: il suo valore corrisponde al potenziale di ionizzazione della molecola, cambiato di segno.

L'energia di correlazione e scambio E_{xc} contiene tre componenti:

- Energia di correlazione cinetica $\Delta\bar{T}$
- Energia di scambio (originata dal principio di antisimmetria)
- Energia di correlazione coulombiana
- Correzione di auto-interazione (SIC, SElf Interaction Correction)

La SIC deriva dal fatto che nell'espressione che fornisce la repulsione coulombiana, ogni elettrone contribuisce alla densità elettronica con cui interagisce. Nella espressione Hartree-Fock questo termine è esattamente compensato da un termine spurio di scambio: quando lo scambio è descritto con un funzionale della densità, questo non avviene.

Spin Density Functional Theory

La teoria DFT è stata generalizzata per trattare sistemi in cui elettroni a spin diverso sono descritti da orbitali diversi. Nel metodo Spin-DFT la densità elettronica dovuta ad elettroni α e ad elettroni β sono trattate separatamente, il funzionale E_{xc} dipende dalla densità α e β , $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$.

I funzionali di correlazione e scambio sono di tre tipi:

- LDA (local density approximation), o funzionali locali
- GGA (Generalized Gradient Approximation) o funzionali non locali
- funzionali ibridi.

E' usuale dividere E_{xc} in due contributi, un funzionale di scambio E_x ed un funzionale di correlazione, E_c : $E_{xc} = E_x + E_c$. Entrambi i contributi sono negativi, e $E_x \gg E_c$ (ad esempio, nel caso della molecola di N_2 , $E_x = -13.114$ hartree, $E_c = 0.475$ hartree). Non vi è motivazione teorica a questa partizione, ma separare il contributo di scambio permette di fare riferimento al contributo di scambio esatto che si ottiene con il metodo Hartree-Fock.

LDA/LSDA - Local (Spin) Density Approximation

Si assume che la densità elettronica sia localmente equivalente a quella di un gas uniforme di elettroni. I contributi di scambio e di correlazione sono calcolati con due funzionali diversi: $E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA}$. L'energia di scambio è data dalla formula di Dirac, che, nella forma generale, valida per sistemi con polarizzazione di spin, vale:

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3}C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}] d\mathbf{r}$$

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3}C_x[\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}]$$

in termini di polarizzazione di spin $\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}$:

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho] = -1/2C_x\rho^{1/3}(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}]$$

L'energia di correlazione per un gas uniforme di elettroni è stata calcolata con metodo Montecarlo, ed una formula analitica è stata ottenuta per interpolazione da Vosko, Wilk e Nusair (VWN) (vedi Jensen 6.1). L'approssimazione LSDA in generale sottostima l'energia di scambio del 10%, con un errore che è superiore all'energia di correlazione, e sovrastima l'energia di correlazione.

GGA - Generalized Gradient Approximation

. Gradient Corrected methods

E_{xc} non dipende solo dal valore della densità, ma anche dal gradiente:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r}$$

I funzionali GGA sono anche detti “*non local*”. Le energie di scambio e di correlazione sono calcolate con due funzionali diversi: $E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$. I funzionali più comuni sono riportati nella tabella allegata, che elenca le parole chiave da inserire nell'input di Gaussian98 per utilizzarli. Ogni funzionale di scambio può essere combinato con ogni funzionale di correlazione, la selezione viene fatta giustappponendo le sigle dei funzionali prescelti nell'ordine E_x/E_c .

Funzionali ibridi

I funzionali più usati, perché hanno dato prova di grande accuratezza nella previsione di geometrie, energie di atomizzazione, potenziali di ionizzazione, frequenze vibrazionali, sono una combinazione di vari funzionali, ed includono sempre una percentuale di contributo di scambio esatto HF.

B3LYP (B≡ Becke; 3, potenziale a tre parametri; LYP ≡ Lee Yang Parr, funzionale GGA di correlazione) ad esempio ha la forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{esatto} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}$$

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}]$$

$$E_x^{esattoHF} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N < \vartheta_i^{KS}(1) \vartheta_j^{KS}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \vartheta_j^{KS}(1) \vartheta_i^{KS}(2) >$$

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{\rho_\sigma^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma}$$

$$E_c^{VWN} = \text{Vosko} - \text{Wilk} - \text{Nusair LSDA correlation functional}$$

$$E_c^{LYP} = \text{Lee} - \text{Yang} - \text{Parr GGA correlation functional}$$

$a_0 = 0.20$; $a_x = 0.72$; $a_c = 0.81$ valori scelti per ottenere un buon valore delle energie di atomizzazione.

Il grande successo dei metodi DFT, in particolare quelli con funzionali ibridi tipo B3LYP, è dovuto all'ottimo accordo con i dati sperimentali che si ottiene con risorse di calcolo pari a quelle necessarie per un calcolo HF, in cui non si tiene conto della correlazione. I metodi DFT sono spesso indicati come metodi "first principle", piuttosto che "ab initio", dato che i funzionali sono parametrizzati su dati sperimentali.

Il metodo DFT è stato sviluppato per lo stato fondamentale: estensioni allo studio degli stati eccitati non sono ancora di routine.

Dato che sono usati funzionali approssimati nella definizione dell'hamiltoniano, il metodo KS-DFT non è variazionale, si possono ottenere energie inferiori a quelle vere.

Ad esempio: H_2O B3P86/6 – 31G ** ha una energia pari a -76.60 hartree; -76.44 hartree è quella esatta non relativistica.

La correzione per la self-interaction, esatta per E_{xc} esatto, è inappropriata per molti funzionali, e porta ad andamenti delle curve $U(R)$ sbagliati a grandi distanze.

Il calcolo della densità elettronica risolvendo le equazioni KS segue lo stesso schema di un calcolo HF:

1. definizione di una ρ iniziale, normalmente come sovrapposizione di densità atomiche;
2. calcolo del potenziale di correlazione e scambio v_{xc} ;
3. soluzione delle equazioni di KS per ricavare gli orbitali di KS;
4. calcolo della densità elettronica
5. calcolo dell'energia del sistema, e controllo della convergenza;
6. ripetizione della procedura dal punto 2

La soluzione delle equazioni KS può essere numerica, ma il metodo più diffuso è l'espansione degli orbitali in una base di altre funzioni: $\varphi_i^{KS} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$. Le equazioni risultanti sono analoghe alle equazioni di Roothaan-Hall. Le basi più comuni sono gaussiane contratte, in generale si usano le stesse funzioni base messe a punto per HF.

Uno dei problemi del DFT è la complessità dei funzionali v_{xc} , che rende necessaria la valutazione numerica degli integrali $\langle \chi_{\mu} | v_{xc} | \chi_{\nu} \rangle$. Una tecnica alternativa è l'espansione del potenziale v_{xc} in termini di un set di funzioni ausiliarie: i coefficienti della combinazione lineare sono determinati con un best fitting su un insieme di punti di una griglia appropriatamente scelta.

4.21 Metodi Semiempirici

Il costo del calcolo di proprietà elettroniche con metodi *ab initio*, e la impossibilità pratica di effettuarlo con l'accuratezza necessaria, quando il sistema sia di grandi dimensioni (alcune centinaia di atomi), rende tuttora validi e largamente utilizzati alcuni metodi, detti semi-empirici, che pur mantenendo le caratteristiche fondamentali dell'approccio quantistico, riducono drasticamente le risorse di calcolo necessarie. Le prime proposte nascono alla fine degli anni 60, quando per il calcolo quantistico il benzene era "una cattedrale". Oggi sono di grande importanza, sia per lo studio di sistemi con parecchie centinaia di atomi, che come hamiltoniane semplificate nei metodi MQ-MM (Quantum Mechanics-Molecular Mechanics) quale ONIOM (Our own n-layered integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics).

Tutti questi metodi soddisfano ad alcune condizioni essenziali:

- Le approssimazioni introdotte non sono tali da eliminare la descrizione di alcuna delle forze fisiche che determinano la struttura della molecola;
- Non sono necessarie ipotesi precostituite sulla distribuzione della densità di carica elettronica; in particolare lo schema di legami chimici deve essere ottenuto come risultato dell'analisi della funzione d'onda, non richiesto dalla definizione dell'hamiltoniano (come richiesto dal metodo di Hückel).
- Sono descritti correttamente tutti gli elettroni che hanno un ruolo importante nel determinare le proprietà chimiche e la reattività.
- I risultati numerici del calcolo sono facilmente interpretabili in termini del linguaggio tradizionale chimico: orbitali, piani nodali, livelli energetici, simmetria, ...

Tre sono le approssimazioni comuni ai principali metodi semiempirici che derivano dal metodo Hartree-Fock:

1. Riduzione delle dimensioni fisiche del problema.

Si tiene conto solo degli elettroni di valenza. La presenza degli elettroni di core viene descritta come una schermatura isotropa alla carica del nucleo: la carica nucleare efficace, Z^* è pari alla carica del nucleo meno il numero degli elettroni di core.

2. Riduzione delle dimensioni del problema variazionale.

Si usa una base minima di Orbitali Atomici. Una base troppo povera può portare a sottovalutare gli effetti di polarizzazione, ma soprattutto

in molecole di piccole dimensioni, normalmente non studiate con metodi semiempirici. Le funzioni base sono spesso STO (l'approssimazione ZDO elimina gli integrali a 3 e 4 centri).

3. Si applica la approssimazione Zero Differential Overlap **ZDO**:

$$\chi_\mu(\mathbf{1})\chi_\nu(\mathbf{1})dv_1 = 0 \quad \text{per } \mu \neq \nu$$

Notare che si pone uguale a zero il prodotto di due funzioni atomiche in ogni elemento di volume, quando le due funzioni siano diverse.

Le conseguenze dell'approssimazione ZDO sulle equazioni di Hartree-Fock sono drammatiche, e verranno in parte compensate con adeguate parametrizzazioni. Consideriamo le equazioni:

$$\begin{cases} FC = SCE \\ C^+SC = I \end{cases}$$

$$F_{\mu,\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\rho} P_{\lambda\rho}[(\mu\nu|\lambda\rho) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\rho)]$$

Le matrici coinvolte trasformano per applicazione della ZDO come segue:

- $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \rightarrow S = I$

La matrice di sovrapposizione diviene pari alla matrice identità. Questo equivale a considerare la base atomica ortogonale.

- $h_{\mu\nu}$ hamiltoniana di core:

$$\langle \chi_\mu | \frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\nu \rangle$$

Integrale per il calcolo del contributo all'energia cinetica: la ZDO non si applica a questo integrale, dato che l'operatore ∇ modifica le funzioni su cui opera.

$$\langle \chi_\mu | \frac{Z_A^*}{r_{1A}} | \chi_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | \frac{Z_A^*}{r_{1A}} | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

Integrale per il calcolo del contributo attrattivo elettrone-nucleo. L'operatore è moltiplicativo, la ZDO si applica.

- $(\mu\nu|\lambda\rho) = (\mu\nu|\lambda\rho)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\rho} = (\mu\mu|\lambda\lambda)$

Il numero di integrali bieletronici a quattro centri dipende ora da m^2 (m dimensione del set base).

Gli elementi della matrice di Fock dopo applicazione della approssimazione ZDO sono più chiaramente espressi come termini diagonali ed extra diagonali:

$$F_{\mu,\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu)$$

$$F_{\mu,\mu} = h_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) - \frac{1}{2}P_{\mu,\mu}(\mu\mu|\mu\mu)$$

Nota

La matrice di Fock, dopo applicazione dell'approssimazione ZDO, deve rimanere invariante rispetto ad una trasformazione unitaria della base(per semplicità consideriamo il caso di una base reale): $\chi'_{\alpha} = \sum_{\mu} \chi_{\mu} U_{\mu\alpha}$

Consideriamo la trasformazione degli integrali bielettronici conseguente ad una trasformazione unitaria della base, ed applichiamo la ZDO:

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = \left(\left(\sum_{\mu} \chi_{\mu} U_{\mu\alpha} \right) \left(\sum_{\nu} \chi_{\nu} U_{\nu\beta} \right) \middle| \left(\sum_{\lambda} \chi_{\lambda} U_{\lambda\gamma} \right) \left(\sum_{\rho} \chi_{\rho} U_{\rho\delta} \right) \right) =$$

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\rho} U_{\mu\alpha} U_{\nu\beta} U_{\lambda\gamma} U_{\rho\delta} (\mu\nu|\lambda\rho) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\rho} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} U_{\mu\alpha} U_{\mu\beta} U_{\lambda\gamma} U_{\lambda\delta} (\mu\mu|\lambda\lambda)$$

U è una matrice unitaria, vale quindi:

$$\sum_{\mu} U_{\mu\alpha} U_{\mu\beta} = \sum_{\mu} U_{\alpha\mu}^+ U_{\mu\beta} = (U^+ U)_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$$

Vale $(\alpha\beta|\gamma\delta) = (\mu\nu|\lambda\rho)$ solo se l'integrale bielettronico $(\mu\mu|\lambda\lambda)$ non dipende dai particolari AO μ e ν , ma solo dall'atomo su cui gli AO sono centrati:

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = \left(\sum_{\mu} U_{\mu\alpha} U_{\mu\beta} \right) \left(\sum_{\lambda} U_{\lambda\gamma} U_{\lambda\delta} \right) (A_{\mu} A_{\mu} | B_{\lambda} B_{\lambda}) = \gamma_{AB}$$

Per mantenere la invarianza ad una trasformazione unitaria della base gli integrali bielettronici perdono la caratterizzazione dovuta all'orbitale.

Vi sono altre trasformazioni rispetto alle quali dovrebbe essere garantita l'invarianza:

- Trasformazioni che mescolano orbitali con uguale numero quantico n e l , e diverso m , centrati sullo stesso atomo (corrisponde ad una rotazione locale del sistema di riferimento):

$$p'_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + p_y) \quad p'_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - p_y)$$

Consideriamo come trasforma un integrale di attrazione nucleare:

$$V_{xx}^B = \int p_x p_x \frac{Z_B}{R_{1B}} dv_1 \quad V_{yy}^B = \int p_y p_y \frac{Z_B}{R_{1B}} dv_1$$

$$V_{x'x'}^B = \frac{1}{2} \left[\int (p_x + p_y)(p_x + p_y) \frac{Z_B}{r_{1B}} dv_1 \xrightarrow{ZDO} \right.$$

$$\left. \cdot \frac{1}{2} \int p_x p_x \frac{Z_B}{R_{1B}} dv_1 + \int p_y p_y \frac{Z_B}{r_{1B}} dv_1 + 2 \int p_x p_y \frac{Z_B}{R_{1B}} dv_1 \delta_{p_x p_y} \right]$$

$$V_{y'y'}^B = \frac{1}{2} \left[\int (p_x - p_y)(p_x - p_y) \frac{Z_B}{r_{1B}} dv_1 \xrightarrow{ZDO} \right. \\ \left. \cdot \frac{1}{2} \int p_x p_x \frac{Z_B}{r_{1B}} dv_1 + \int p_y p_y \frac{Z_B}{r_{1B}} dv_1 - 2 \int p_x p_y \frac{Z_B}{r_{1B}} \delta_{p_x p_y} dv_1 \right]$$

Applicando la ZDO V_{xx}^B è diverso da $V_{x'x'}^B$; se le funzioni p_x e p_y erano diverse, si ottengono risultati diversi secondo l'orientazione. La parametrizzazione dovrà correggere questo artefatto.

- Trasformazioni che mescolano orbitali centrati sullo stesso atomo, ma con numero quantico l diverso: sono le trasformazioni che generano orbitali ibridi.
- Trasformazioni che mescolano orbitali centrati su atomi diversi, come ad esempio le trasformazioni che generano basi adattate per simmetria.

L'invarianza rispetto alle prime due trasformazioni è essenziale, meno importante rispetto alla terza, dato che un metodo semiempirico viene quasi sempre utilizzato per sistemi senza simmetria.

Le equazioni di Roothaan-Hartree-Fock dopo applicazione della ZDO hanno la forma:

$$\begin{cases} FC = CE \\ C^+ C = I \end{cases}$$

La soluzione delle equazioni avviene con metodo iterativo, dato che il calcolo della matrice di Fock richiede la conoscenza della matrice densità. Il fondamentale processo SCF è mantenuto.

I metodi semiempirici si differenziano per il modo con cui vengono parametrizzati gli integrali necessari alla costruzione della matrice di Fock, e per come viene recuperata la descrizione dell'overlap fra funzioni centrate su atomi adiacenti, essenziale nella descrizione del legame chimico.

La parametrizzazione determina valori caratteristici di ogni atomo, indipendentemente dal contesto molecolare, e si basa in gran parte su dati sperimentali. Le energie possono considerarsi corrette per l'errore di correlazione. La correzione per l'energia residua al punto zero non deve essere calcolata, essendo inclusa nella parametrizzazione.

I metodi semiempirici di più recente parametrizzazione riproducono bene le geometrie di equilibrio, e sono spesso utilizzati per l'individuazione della conformazione iniziale per l'ottimizzazione *ab initio*. Non sono mai adatti allo studio di interazioni deboli, quali forze di van der Waals e legame idrogeno. La parametrizzazione per i metalli non è per ora soddisfacente.

I metodi Neglect of Differential Overlap - NDO

Gli integrali di repulsione coulombiana, che, per garantire l'invarianza ad una trasformazione unitaria della base devono dipendere solo dal tipo di atomo e non di orbitale atomico, sono trattati come integrali di repulsione fra due distribuzioni di carica di tipo s.

$$(\mu_A \mu_A | \lambda_B \lambda_B) = \gamma_{AB} = \langle s_A s_B | \frac{1}{r_{12}} | s_A s_B \rangle$$

Il contributo di core descrive il moto di un elettrone, la cui pseudodistribuzione di carica è data da $\chi_{\mu_A} \chi_{\mu_B}$, nel campo dei nuclei schermati dagli elettroni di core, ed ha la forma:

$$h_{\mu_A \nu_B} = \langle \chi_{\mu_A} | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A^*}{r_{1A}} - \frac{Z_B^*}{r_{1B}} - \sum_{C \neq A, B} \frac{Z_C^*}{r_{1C}} | \chi_{\mu_B} \rangle$$

Distinguiamo tre casi:

1. $A=B, \mu = \nu$

$$h_{\mu_A \mu_A} = \langle \chi_{\mu_A} | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A^*}{r_{1A}} | \chi_{\mu_A} \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \chi_{\mu_A} | \frac{Z_B^*}{r_{1B}} | \chi_{\mu_A} \rangle$$

Il primo addendo è una quantità essenzialmente atomica, corrisponde al moto di un elettrone descritto dal μ -esimo orbitale nel campo del nucleo: viene stimata da dati spettroscopici, ed indicata con $U_{\mu\mu}$. Il secondo termine, per mantenere l'invarianza ad una trasformazione unitaria della base, non deve dipendere dal particolare orbitale, ma solo dall'atomo su cui l'orbitale è centrato. Viene indicato con V_{AB} . Notare che V_{AB} è l'interazione fra una distribuzione di densità di carica centrata su A ed il nucleo B:

$$V_{AB} \neq V_{BA}$$

2. $A=B, \mu \neq \nu$

$h_{\mu_A \nu_A} = 0$: il set base usato nei metodi NDO è un set base di valenza: la parte angolare degli orbitali è rappresentata dalle armoniche sferiche, ortogonali.

3. $A \neq B, \mu \neq \nu$

$$h_{\mu_A \nu_B} = \langle \chi_{\mu_A} | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A^*}{r_{1A}} - \frac{Z_B^*}{r_{1B}} | \chi_{\mu_B} \rangle - \sum_{C \neq A, B} \langle \chi_{\mu_A} | \frac{Z_C^*}{r_{1C}} | \chi_{\mu_B} \rangle$$

il secondo addendo è nullo per ZDO. Nel primo addendo, dopo applicazione della ZDO dovrebbe a rigore rimanere solo il contributo cinetico, ma proprio a termini di questo tipo è legata la caratterizzazione del legame chimico, ed essenziale è la loro corretta parametrizzazione. Il valore del termine $h_{\mu_A\nu_B}$ è proporzionale all'overlap $S_{\mu_A\nu_B}$, attraverso un parametro, β_{AB} , che dipende solo dagli atomi A e B.

Gli elementi della matrice di Fock nei metodi NDO hanno la forma:

$$F_{\mu,\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu_A\nu_B}\gamma_{AB}$$

$$F_{\mu_A,\mu_A} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda_B} P_{\lambda\lambda}\gamma_{AB} - \frac{1}{2}P_{\mu,\mu}\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} V_{AB}$$

Vedi paragrafi 3.9 e 3.10 del Jensen per la descrizione della parametrizzazioni specifiche dei vari metodi.

Il programma GAUSSIAN98 permette l'uso dei metodi:

MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap)
 AM1 (Austin Model 1)
 PM3 (Parametric Method 3)
 MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap)
 INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)
 CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap).

Vedi paragrafi 3.9 e 3.10 del Jensen.

4.21.1 Metodi non SCF

Extended Hückel Theory - EHT

I metodi semiempirici parametrizzano gli integrali necessari per calcolare gli elementi della matrice di Fock, il metodo EHT definisce in modo totalmente parametrico l'elemento di matrice stesso:

$$\begin{cases} F_{\mu\mu} = -I_{\mu} \\ F_{\mu\nu} = -K(\frac{I_{\mu}+I_{\nu}}{2})S_{\mu\nu} \end{cases}$$

I_{μ} potenziale di ionizzazione dal μ -esimo orbitale, K costante adimensionale (1.75 valore più comune).

L'hamiltoniana EHT non descrive la repulsione inter-elettronica, l'energia è pari alla somma delle energie monoelettroniche.

Il metodo EHT non è SCF, (esistono varianti iterative, in cui i parametri sono ridefiniti in base alle cariche calcolate), non è adatto a calcolare né energie di equilibrio né calori di formazione.

Riproduce correttamente la simmetria degli MO, per cui è usato per studiare gli MO di composti con metalli pesanti di transizione, non affrontabili con metodi *ab initio*. MO EHT vengono spesso utilizzati per calcolare la matrice densità necessaria per iniziare il procedimento SCF in calcoli *ab initio*.

Hückel Theory - HT

Il metodo di Hückel può essere visto come l'estrema semplificazione dei metodi *ab initio*. Si applica correttamente solo a sistemi planari, e descrive gli elettroni delocalizzati.

- Sono considerati solo gli elettroni π delocalizzati. Gli elettroni σ sono implicitamente considerati come uno schermo isotropo alla carica nucleare, descritti da un hamiltoniano efficace.
- Alla base variazionale contribuiscono solo gli AO antisimmetrici rispetto al piano molecolare, 1 per ogni atomo.
- La matrice di sovrapposizione è posta pari a I.
- La matrice di Fock è parametrizzata come segue:

$$\begin{cases} F_{\mu_A \mu_a} = \alpha \\ F_{\mu_A \nu_B} = \beta_{AB} \\ F_{\mu_A \nu_B} = 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{se gli atomi A e B sono primi vicini} \\ \text{se gli atomi A e B non sono primi vicini} \end{array}$$

Il metodo di Hückel riproduce correttamente la simmetria e l'ordine degli MO che descrivono elettroni π delocalizzati.

Appendix A

Derivazione delle equazioni di Hartree-Fock

B. Civalleri - November 19, 2007

Espressione dell'energia di un determinante di Slater

È possibile scrivere il determinante di Slater come somma di permutazioni della "diagonale" del determinante di Slater. Indichiamo il prodotto di Hartree ottenuto dagli spin-orbitali sulla diagonale del determinante con Π . Il determinante di Slater diventa:

$$\Phi = \hat{A}\Pi$$

dove \hat{A} è l'operatore di antisimmetrizzazione

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N!} (-1)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\hat{I} - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \dots \right]$$

L'operatore \hat{I} è l'identità, mentre \hat{P}_{ij} genera tutte le possibili permutazioni delle coordinate di due elettroni, \hat{P}_{ijk} tutte le permutazioni delle coordinate di tre elettroni, ecc.

L'operatore di antisimmetrizzazione soddisfa alcune importanti proprietà (non dimostrate):

- \hat{A} commuta con \hat{H} : $\hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}$
- \hat{A} è idempotente a parte un fattore $\sqrt{N!}$: $\hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A}$
- \hat{A} è un operatore hermitiano: $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$

L'operatore Hamiltoniano

$$\hat{H} = -1/2 \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{ia}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{A.1})$$

può essere riscritto evidenziando la dipendenza dei vari contributi dal numero di elettroni coinvolti

$$\hat{H} = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j<i}^N g_{ij} + V_{nn}$$

dove

$$h_i = -1/2\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{ia}}$$

è un operatore mono-elettronico che descrive il moto di un elettrone nel campo di tutti i nuclei, e

$$g_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

è un operatore bi-elettronico che dà la repulsione tra due elettroni. Lo zero dell'energia corrisponde alle particelle a riposo ($\hat{T}_e = 0$) e a distanza infinita l'una dall'altra ($\hat{V}_{ne} = \hat{V}_{ee} = \hat{V}_{nn} = 0$).

L'energia di un determinante di Slater è data da

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

che espressa in termini dell'operatore permutazione diventa

$$\begin{aligned} E &= \langle \hat{A}\Pi | \hat{H} | \hat{A}\Pi \rangle \\ &= \langle \Pi | \hat{A}^\dagger \hat{H} \hat{A} | \Pi \rangle \\ &= \langle \Pi | \hat{A} \hat{H} \hat{A} | \Pi \rangle \\ &= \langle \Pi | \hat{H} \hat{A} \hat{A} | \Pi \rangle \\ &= \sqrt{N!} \langle \Pi | \hat{H} | \hat{A}\Pi \rangle \\ &= \sum_{p=0}^{N!} (-1)^p \langle \Pi | \hat{H} | \hat{P}\Pi \rangle \end{aligned}$$

dove (in sequenza) si è portato \hat{A} fuori dal bra come coniugato hermitiano, si è tenuto conto che \hat{A} è un operatore hermitiano che commuta con \hat{H} , che è idempotente e, infine, si è esplicitata la dipendenza dall'operatore permutazione, \hat{P} .

L'operatore di repulsione nucleare non dipende dalle coordinate elettroniche e può essere integrato immediatamente a dare un termine costante

$$\langle \Phi | \hat{V}_{nn} | \Phi \rangle = V_{nn} \langle \Phi | \Phi \rangle = V_{nn}$$

Tenendo conto dell'espressione dell'operatore hamiltoniano, della forma dell'operatore permutazione e della definizione del prodotto di Hartree, Π , ne deriva che si

possono distinguere due termini.

Termine mono-elettronico

Per l'operatore mono-elettronico, solo l'operatore identità può dare un contributo non nullo. Dato che gli spinorbitali sono normalizzati, per la i -esima coordinata si ottiene

$$\begin{aligned}\langle \Pi | \hat{h}_i | \hat{I} \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) \cdots \phi_i(i) \cdots \phi_N(N) | \hat{h}_i | \phi_1(1) \phi_2(2) \cdots \phi_i(i) \cdots \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle \langle \phi_2(2) | \phi_2(2) \rangle \cdots \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_i(i) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_i(i) \rangle = h_i\end{aligned}$$

Tutti gli altri contributi che coinvolgono l'operatore permutazione (\widehat{P}_{ij} , \widehat{P}_{ijk} , ...) sono nulli. Ad esempio

$$\begin{aligned}\langle \Pi | \hat{h}_i | \widehat{P}_{ij} \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \cdots \phi_i(i) \phi_j(j) \cdots \phi_N(N) | \hat{h}_i | \phi_1(1) \cdots \phi_i(i) \phi_j(j) \cdots \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle \cdots \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_j(j) \rangle \langle \phi_j(j) | \phi_i(j) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle\end{aligned}$$

Questo è nullo perchè l'integrale per il j -esimo elettrone è un overlap tra due spinorbitali diversi che sono ortogonali.

Termine bi-elettronico

Per l'operatore bi-elettronico, solo l'identità e l'operatore permutazione di due elettroni danno contributi non nulli. Vediamo il contributo che si origina dall'operatore identità

$$\begin{aligned}\langle \Pi | \widehat{g}_{ij} | \hat{I} \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \cdots \phi_i(i) \phi_j(j) \cdots \phi_N(N) | \widehat{g}_{ij} | \phi_1(1) \cdots \phi_i(i) \phi_j(j) \cdots \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle \cdots \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \widehat{g}_{ij} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \widehat{g}_{ij} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \\ &= \langle \varphi_i(i) \varphi_j(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_i(i) \varphi_j(j) \rangle \langle \sigma_i | \sigma_i \rangle \langle \sigma_j | \sigma_j \rangle = J_{ij}\end{aligned}$$

nell'ultimo passaggio si è esplicitata la dipendenza degli orbitali molecolari da una parte orbitale e una di spin e il fatto che le funzioni di spin siano ortonormali. J_{ij} è chiamato *integrale di Coulomb* (o Coulombiano) e rappresenta la repulsione classica tra due distribuzioni di carica descritte da $|\varphi_i(i)|^2$ e $|\varphi_j(j)|^2$. Si noti che dato l'hamiltoniano in (A.1) se la funzione d'onda fosse rappresentata da un prodotto di Hartree, che non soddisfa il principio di antisimmetria ($\hat{A} = \hat{I}$), l'energia sarebbe definita come somma del contributo mono-elettronico e del contributo bi-elettronico di repulsione coulombiana. Questo costituisce il metodo di Hartree e il contributo coulombiano viene anche detto

potenziale efficace di Hartree.

Nel metodo di Hartree-Fock l'uso del determinante di Slater fa sì che il principio di antisimmetria agisca attraverso l'operatore permutazione di due elettroni, \widehat{P}_{ij} . Il termine che ne deriva è

$$\begin{aligned}\langle \Pi | \widehat{g}_{ij} | \widehat{P}_{ij} \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \cdots \phi_i(i) \phi_j(j) \cdots \phi_N(N) | \widehat{g}_{ij} | \phi_1(1) \cdots \phi_j(i) \phi_i(j) \cdots \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle \cdots \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \widehat{g}_{ij} | \phi_j(i) \phi_i(j) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \widehat{g}_{ij} | \phi_j(i) \phi_i(j) \rangle \\ &= \langle \varphi_i(i) \varphi_j(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_j(i) \varphi_i(j) \rangle \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle \langle \sigma_j | \sigma_i \rangle = K_{ij} \delta_{\sigma_i \sigma_j}\end{aligned}$$

Questo contributo è chiamato *integrale di scambio* e non ha equivalente classico. L'integrale non è nullo solo quando i due elettroni hanno spin uguale. L'ordine degli orbitali molecolari nella definizione degli integrali J e K segue l'indice degli elettroni.

Permutazioni di tre o più elettroni generano almeno un integrale di overlap tra due diversi orbitali molecolari che, essendo nullo, annulla tutti i contributi corrispondenti.

L'energia si può quindi scrivere come

$$E[\phi_i] = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$

dove il segno meno per il termine di scambio deriva dal fattore $(-1)^p$ nell'operatore di antisimmetrizzazione. Tenendo presente che $J_{ii} = K_{ii}$, cioè che l'auto interazione coulombiana è esattamente cancellata dal corrispondente termine di scambio, si può scrivere l'energia in una forma più simmetrica:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (\text{A.2})$$

dove il fattore 1/2 permette alla sommatoria doppia di agire su tutti gli elettroni.

Equazioni di Hartree-Fock

Per derivare la miglior funzione d'onda monodeterminantale in senso variazionale, è conveniente esprimere l'energia in termini di spinorbitali e di *operatori di Coulomb e di scambio*

$$E[\phi_i] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(i) | \widehat{h}_i | \phi_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \phi_i(i) | \widehat{J}_j | \phi_i(i) \rangle - \langle \phi_i(i) | \widehat{K}_j | \phi_i(i) \rangle) + V_{nn}$$

$$\begin{aligned}\widehat{J}_j|\phi_i(i)\rangle &= \langle\phi_j(j)|\widehat{g}_{ij}|\phi_j(j)\rangle|\phi_i(i)\rangle \\ \widehat{K}_j|\phi_i(i)\rangle &= \langle\phi_j(j)|\widehat{g}_{ij}|\phi_i(j)\rangle|\phi_j(i)\rangle\end{aligned}$$

Si noti che l'operatore \widehat{J}_j agisce sullo stesso spinorbitale in entrambi i membri mentre l'operatore \widehat{K}_j "scambia" le due funzioni alla destra dell'operatore \widehat{g}_{ij} . Lo scopo è di ricercare il set di orbitali molecolari che rende minimo il valore dell'energia, cioè stazionario rispetto ad arbitrarie variazioni degli orbitali stessi:

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0$$

per tutti gli spinorbitali. Le variazioni devono mantenere gli orbitali molecolari ortogonali e normalizzati: $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$. La ricerca del minimo di E con vincolo usa la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange. La funzione di cui si cerca il minimo, detta funzione lagrangiana, è

$$L = E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij}(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij})$$

La condizione da imporre è che una piccola variazione degli spinorbitali non cambi la funzione lagrangiana, cioè che questa rimanga stazionaria rispetto alla variazione infinitesimale di uno spinorbitale

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij}(\langle\delta\phi_i|\phi_j\rangle - \langle\phi_i|\delta\phi_j\rangle)$$

La variazione di energia è data da

$$\begin{aligned}\delta E &= \sum_i^N (\langle\delta\phi_i|\widehat{h}_i|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\widehat{h}_i|\delta\phi_i\rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle\delta\phi_i|\widehat{J}_j - \widehat{K}_j|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\widehat{J}_j - \widehat{K}_j|\delta\phi_i\rangle) \\ &+ \langle\delta\phi_j|\widehat{J}_i - \widehat{K}_i|\phi_j\rangle + \langle\phi_j|\widehat{J}_i - \widehat{K}_i|\delta\phi_j\rangle\end{aligned}$$

Il terzo e il quinto termine sono identici (dato che la somma è su i e j) così come il quarto e il sesto termine. Si possono raccogliere i termini comuni e cancellare il fattore 1/2. La variazione di energia si può allora scrivere in termini di un operatore, \widehat{F}_i , detto operatore di Fock.

$$\delta E = \sum_i^N (\langle\delta\phi_i|\widehat{F}_i|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\widehat{F}_i|\delta\phi_i\rangle)$$

$$\widehat{F}_i = \widehat{h}_i + \sum_j^N (\widehat{J}_j - \widehat{K}_j)$$

L'operatore di Fock è un operatore efficace mono-elettronico che descrive l'energia cinetica di un elettrone, l'attrazione rispetto a tutti i nuclei e la repulsione rispetto a tutti gli altri elettroni (attraverso gli operatori \widehat{J} e \widehat{K}) compreso se stesso. È importante notare che l'operatore di Fock è associato alla variazione dell'energia totale, non all'energia stessa. L'operatore hamiltoniano non è la somma degli operatori di Fock.

La variazione della funzione lagrangiana diventa

$$\delta L = \sum_i^N (\langle \delta \phi_i | \widehat{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \widehat{F}_i | \delta \phi_i \rangle) - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle)$$

Il principio variazionale stabilisce che gli spinorbitali desiderati sono quelli che minimizzano $\delta L = 0$. Facendo uso del fatto che $\langle \phi | \delta \phi \rangle = \langle \delta \phi | \phi \rangle^*$ e $\langle \phi | \widehat{F} | \delta \phi \rangle = \langle \delta \phi | \widehat{F} | \phi \rangle^*$ si ottiene

$$\delta L = \sum_i^N \langle \delta \phi_i | \widehat{F}_i | \phi_i \rangle - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \sum_i^N \langle \delta \phi_i | \widehat{F}_i | \phi_i \rangle^* - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_j | \phi_i \rangle^* = 0$$

La variazione di $\langle \delta \phi |$ o di $\langle \delta \phi |^*$ dovrebbe rendere $\delta L = 0$. I primi due termini nell'equazione sopra dovrebbero essere nulli così come gli ultimi due. Prendendo il complesso coniugato degli ultimi due termini e sottraendoli dai primi due si ricava

$$\sum_{ij}^N (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle = 0$$

che significa che i moltiplicatori di Lagrange sono elementi di una matrice hermitiana ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$).

Dato questo ci si può restringere ai primi due termini di δL e scrivere

$$\sum_i^N \langle \delta \phi_i | \widehat{F}_i | \phi_j \rangle - \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \phi_j | \phi_j \rangle = 0$$

Perchè l'equazione sopra sia soddisfatta, per una variazione arbitraria $\langle \delta \phi_i |$, deve annullarsi il ket. Questo porta alla definizione di un insieme di equazioni dette *equazioni di Hartree-Fock*

$$\widehat{F}_i \phi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j \quad (\text{A.3})$$

L'equazione può essere semplificata scegliendo una trasformazione unitaria che renda la matrice dei moltiplicatori di Lagrange, cioè $\lambda_{ij} \rightarrow 0$ e $\lambda_{ii} \rightarrow \epsilon_i$. Questo insieme speciale di spinorbitali (ϕ') sono detti orbitali molecolari *canonici*. L'equazione scritta sopra, allora si trasforma in un insieme di pseudo equazioni agli autovalori

$$\widehat{F}_i \phi'_i = \sum_i^N \epsilon_i \phi'_i \quad (\text{A.4})$$

Ai moltiplicatori di Lagrange si può dare il significato di energie degli orbitali molecolari, dato che essi sono il valore atteso per l'operatore di Fock nella base degli orbitali molecolari. Infatti, se si moltiplica a sinistra per $\phi'_i{}^*$ e si integra, si ha

$$\epsilon_i = \langle \phi'_i | \widehat{F}_i | \phi'_i \rangle$$

a questo punto il simbolo ' può essere tralasciato.

Tornando all'espressione dell'energia

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$

è possibile mettere ulteriormente in evidenza il ruolo dell'operatore di Fock (tralasciamo il termine V_{nn} che è una costante). Dividendo in due metà il contributo mono-elettronico e raccogliendone una parte con il contributo bi-elettronico

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right]$$

ed esplicitando la dipendenza dagli spinorbitali si ottiene

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(i) | \widehat{h}_i | \phi_i(i) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\langle \phi_i(i) | \widehat{h}_i | \phi_i(i) \rangle + \sum_{j=i}^N (\langle \phi_i(i) | \widehat{J}_j | \phi_i(i) \rangle - \langle \phi_i(i) | \widehat{K}_j | \phi_i(i) \rangle) \right] \end{aligned}$$

Il termine tra parentesi quadre non è nient'altro che l'operatore di Fock, da cui

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\langle \phi_i(i) | \widehat{h}_i | \phi_i(i) \rangle + \langle \phi_i(i) | \widehat{F}_i | \phi_i(i) \rangle \right)$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i + \hat{F}_i | \phi_i(i) \rangle$$

L'espressione dell'energia si può allora scrivere

$$E = \langle \phi_i(i) | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\hat{h}_i + \hat{F}_i) | \phi_i(i) \rangle = \langle \Phi | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\hat{h}_i + \hat{F}_i) | \Phi \rangle$$

dove si è ripristinata la dipendenza dal determinante di Slater.

La parte operatoriale rappresenta l'hamiltoniano efficace di Hartree-Fock

$$\hat{H}^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\hat{h}_i + \hat{F}_i)$$

in cui l'operatore di Fock ha il ruolo di un potenziale medio in cui si muovono gli elettroni. Quindi

$$E = \langle \Phi | \hat{H}^{HF} | \Phi \rangle$$

Ovviamente, per arrivare all'energia finale, si deve includere il termine di repulsione internucleare.

Acronimi

Sono elencati gli acronimi utilizzati in questi appunti.
Liste molto ricche sono reperibili in:

Sito IUPAC

www.iupac.org/reports/1996/6802brown

Enciclopedia di Chimica Computazionale:

www.ccc.uni-erlangen.de/ecc/docs/acronyms.html

Società di software

www.chamotlabs.com/Freebies/Acronyms.html

AIM	Atoms In Molecules
CCA	Coupled Cluster Approximation
CI	Configuration Interaction
CIS	Configuration Interaction Single
CISD	Configuration Interaction Single Double
CISDQ	Configuration Interaction Single Double Quadrupole
DFT	Density Functional Theory
DIIS	Direct Inversion in the Iterative Subspace
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LYP	Lee Yang Parr
MBPT	Many Body Perturbation Theory
MO	Molecular Orbital
MP	Møller Plesset
RHF	Restricted Hartree Fock
ROHF	Restricted Open Shell Hartree Fock
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Type Orbital
STO-nG	Slater Type Orbital (fitted by) n Gaussians
UHF	Unrestricted Hartree-Fock

Index

\hat{S}^2 , 58

\hat{S}_z , 58

AIM, 83

analisi della funzione d'onda, 81

antisimmetria, principio di, 57

Bader analysis, 83

Basis Set Superposition Error (BSSE),
75

Born-Oppenheimer

approssimazione, 41

Boys - metodo localizzazione, 84

campo di forze

elenco, 28

forma matematica, 21

CASSCF, 91

CCD, 93

CCSD, 93

CCSDT, 93

CI

full, 89

metodo, 89

CIS, 90

CISD, 90

CISDT, 90

CISDTQ, 90

Correlazione elettronica, 88

counterpoise (CP), 75

Coupled Cluster (CC) - metodo, 92

Densità elettronica, 78

Density Functional Theory - DFT, 97

DFT, 97

ECP, 75

Effective Core Pseudopotential (ECP),
75

EHT, 114

funzioni base

adattate per simmetria, 71

geometria

ottimizzazione, 7

Newton, 11

Hückel Theory, 115

Hamiltoniano

operatori di simmetria, 70

Hartree-Fock

derivazione equazioni, 116

Hessiana (matrice)

definizione, 10

stima, 13

Interazione di configurazioni (CI) - metodo,
89

LCAO-MO, 65

localizzazione di OM, 84

Møller Plesset (MP, 94

MCSCF, 91

meccanica molecolare

applicazioni, 29

vantaggi/limiti, 30

Metodi approssimati, 44

Metodo delle perturbazioni, 46
Metodo variazionale, 44
 lineare, 45
minimi PES
 metodi ricerca, 11
MM, 20
mmeccanica molecolare (MM), 20
Momento di dipolo, 80
Multipoli, 80

NDO, 113
Newton, 11

operatori
 di spin, 58
 hermitiani, 39
osservabili monoelettroniche, 77

perturbazioni - teoria delle, 94
PES, 7
postulati meccanica quantistica, 38
Potenziale elettrostatico, 79
punto critico, 10

RHF, 59
ROHF, 59

SCF ciclo, 68
semiempirici - metodi, 109
set base, 65
 definizione, 72
Stati stazionari, 40
strutture molecolari, 8
superficie energia potenziale, 7

Teorema di Brillouin, 89
Teorema variazionale, 44

UHF, 59
unità atomiche, 43

ZDO, 109