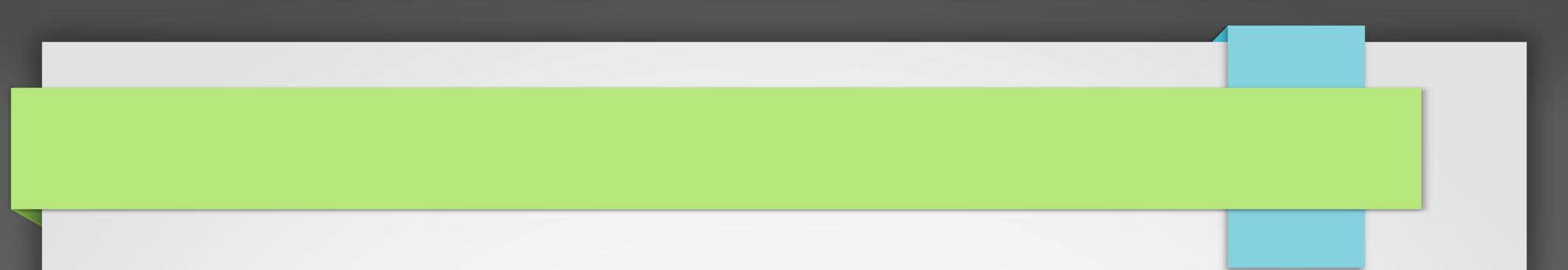


Chimica quantistica

Loriano Storchi

loriano@storchi.org

<https://www.storchi.org/>

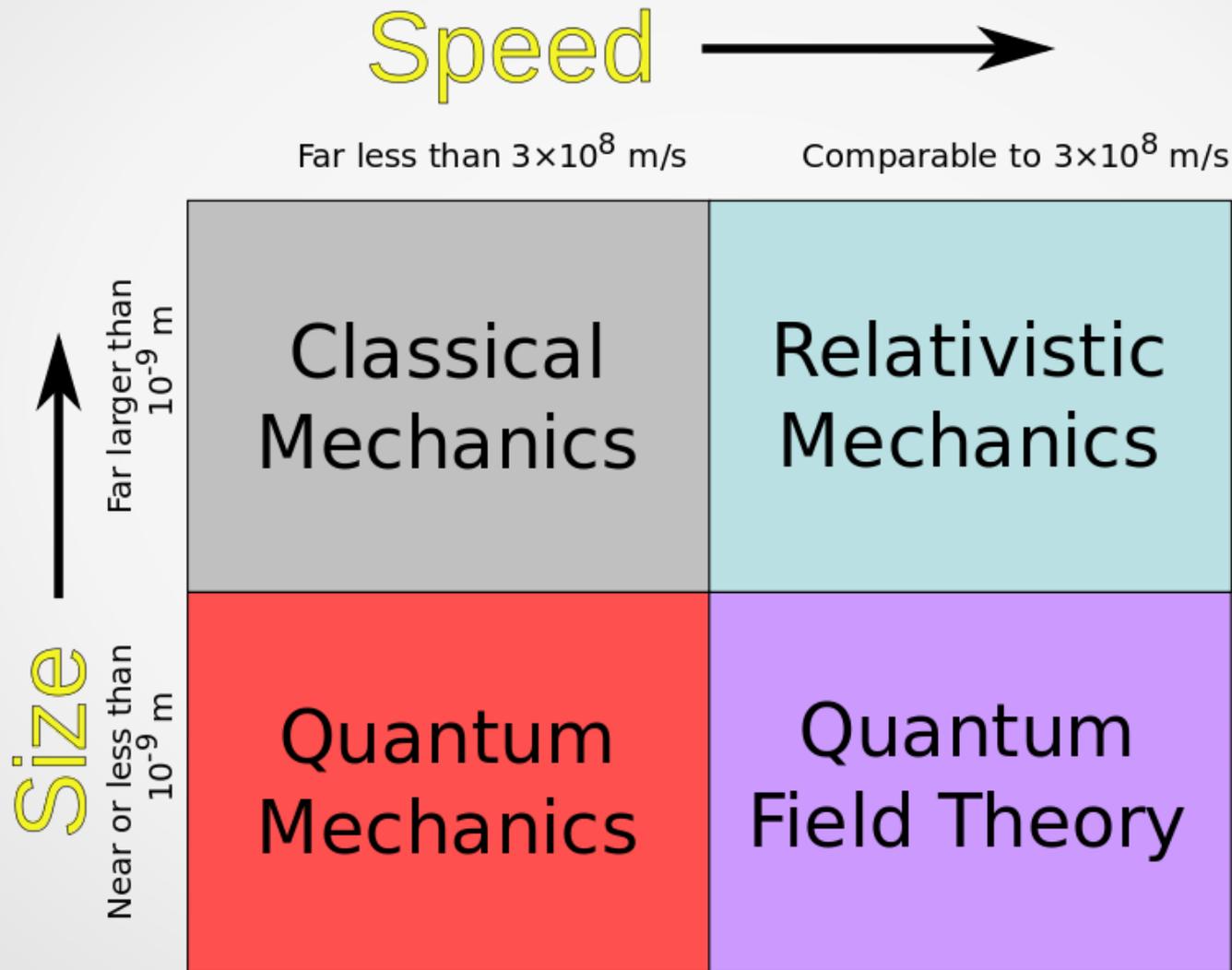


FISICA CLASSICA

Meccanica Classica

La meccanica classica descrive il movimento di oggetti macroscopici come veicoli spaziali, pianeti, stelle e galassie. La meccanica classica (nota come meccanica newtoniana) fornisce risultati estremamente precisi purché il **dominio dello studio sia limitato a oggetti di grandi dimensioni e le velocità coinvolte non si avvicinino alla velocità della luce**. Le teorie classiche sono semplici, ma questo ramo della meccanica non può essere applicato a particelle estremamente piccole che si muovono a velocità molto elevata.

Meccanica Classica

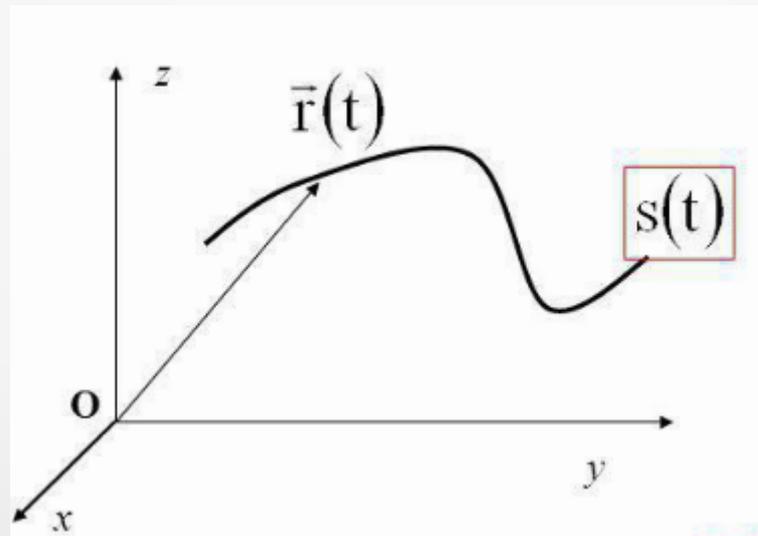


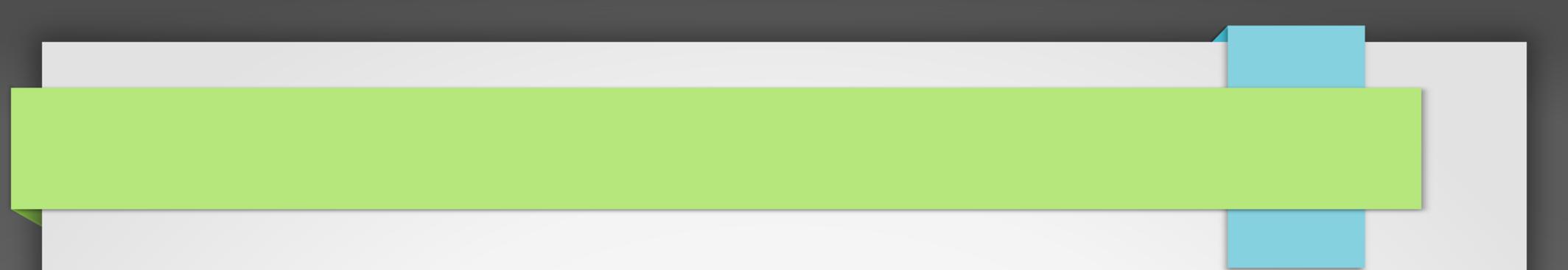
Meccanica Classica

- Secondo principio della dinamica e relazione fra Energia potenziale e forza:

$$F_x = m\ddot{x} = m \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{dv}{dt}$$

$$\mathbf{F}(x, y, z) = -\nabla U(x, y, z)$$





TEORIA QUANTISTICA ED EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Energia di un sistema di particelle

- **L'equazione di Schrödinger gioca il ruolo delle leggi di Newton e della conservazione dell'energia nella meccanica classica**, predice dunque il comportamento futuro di un sistema dinamico. È un'equazione d'onda in termini di funzione d'onda che predice analiticamente e precisamente la probabilità di eventi o risultati. Il risultato dettagliato non è strettamente determinato, ma dato un gran numero di eventi, **l'equazione di Schrödinger predice la distribuzione dei risultati.**

Equazione di Schrödinger

- Meccanica quantistica
- 1926 equazione di Schrödinger



$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

- Dove compare la funzione d'onda

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}$$

Equazione di Schrödinger

- Come scrivo l'espressione dell'operatore, **questo ci permette di capire bene alcuni termini dell'equazione**
- Si parte dall'**espressione Classica dell'energia di una particella espressa in funzione della quantità di moto $p = mv$ e della posizione x**
- **L'energia classica così espressa si chiama hamiltoniana:**

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Equazione di Schrödinger

- L'energia classica si **“trasforma”** nell'**operatore hamiltoniano** , **semplicemente mediante due sostituzioni:**

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$
$$x \rightarrow x$$

- **Quindi:**

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \rightarrow -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = \hat{H}$$

Equazione di Schrödinger

- La soluzione dell'equazione sarà una funzione d'onda che dipende sia dallo spazio che dal tempo:

$$\psi(x, t)$$

- Tuttavia **se il potenziale non dipende dal tempo**, ad esempio **un atomo od una molecola isolata** allora e' abbastanza ovvio che la soluzione possa essere scritta come prodotto di due funzioni:

$$\psi(x, t) = \psi(x) \phi(t)$$

- Si parla allora di **stato Stazionario**:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Equazione di Schrödinger

- **Stato Stazionario:** $\psi(x,t) = \psi(x)\phi(t)$
- In **generale lo stato stazionario indica una condizione di equilibrio dinamico**. Un sistema che si trovi allo stato stazionario tende a mantenere il proprio comportamento col trascorrere del tempo.
- Stato stazionario è un **autostato di un'hamiltoniana, o in altre parole, uno stato a energia fissata**. Il sistema, in assenza di perturbazioni esterne, permane indefinitamente nello stato. Un sistema che si trovi su uno stato stazionario, non è soggetto a cambiamento o a decadimento verso altri stati. L'energia del sistema è conservata in assenza di perturbazioni esterne.

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Equazione di Schrödinger

- Ψ e' la **funzione d'onda** che descrive completamente il sistema che stiamo studiando è **l'ampiezza di probabilità di trovare una particella in un dato punto nello spazio ad un dato tempo**. Ricordiamoci che il quadrato (complessa il prodotto della funzione per la complessa coniugata) ha le dimensioni di una densita' di probabilita'.
- L'equazione vista e' un classico esempio di **equazione agli autovalori**. Le funzioni soluzione dell'equazione (autofunzioni) sono tali se "trattate" dall'operatore ritornano se stesse moltiplicate per uno scalare

Equazione di Schrödinger

- E = energia totale del sistema quindi l'energia corrisponde alla formazione di una molecola a partire dai singoli elementi che la costituiscono (nuclei, elettroni) inizialmente considerati a distanza infinita.
- H = operatore hamiltoniano, descrive in pratica le varie componenti dell'energia del sistema, e dunque parte cinetica e parte potenziale. Quindi in un sistema molecolare sarà caratterizzato da quattro componenti: energia cinetica elettronica, energia cinetica nucleare, potenziale interazione nucleo elettrone, potenziale interazione nucleo nucleo, repulsione elettrone elettrone.

Equazione di Schrödinger

- Nel caso appunto di nostro interesse, quindi molecole, nuclei più elettroni

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_k \sum_{l>k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

- Dove i e j sono indici elettronici e k ed l nucleari. Vediamo i vari contributi

Equazione di Schrödinger

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$$

Questa e' la parte dell'operatore relativa all'energia cinetica degli elettroni

$$-\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2$$

Energia cinetica dei nuclei

$$-\sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}$$

Questa e' la parte dell'operatore che riguarda l'energia potenziale, attrazione elettroni-nuclei

$$\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Questa e' la parte che riguarda la repulsione fra gli elettroni

$$\sum_k \sum_{l>k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

Questa in fine repulsione fra nuclei

Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

- **Risolvere l'equazione sopra scritta e' impossibile, quindi si e' costretti a ricorrere ad alcune approssimazioni. La prima e' l'approssimazione di Born-Oppenheimer**
- **L'interazione fra le particelle e' la parte che rende impossibile la soluzione dell'equazione (correlazione). Visto pero' che i nuclei sono molto piu' pesanti degli elettroni (un protone od un neutrone sono circa 1800 volte piu' pesanti di un'elettrone), posso allora considerare i nuclei fissi e risolvere l'equazione solo considerando il moto degli elettroni**

$$\mathbf{H}_{\text{elec}}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \Psi_{\text{elec}}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E_{\text{elec}}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{elec}}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$$

$$\mathbf{H}_{\text{elec}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{nn}$$

Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

Energia cinetica elettronica

$$\mathbf{T}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

Interazione elettrone-nucleo

$$\mathbf{V}_{en} = -\sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{x}_i|}$$

Repulsione elettrone-elettrone

$$\mathbf{V}_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

Repulsione nucleo-nucleo

$$\mathbf{V}_{nn} = \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$$

I nuclei sono considerati fissi , quindi ho solo un contributo fisso all'energia dovuto alla repulsione di cariche positive (i nuclei) che sono pero' immobili. Scompare dunque il termine dell'operatore dovuto all'energia cinetica nucleare

Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

Come detto i nuclei sono considerati fissi , quindi ho solo un contributo fisso all'energia dovuto alla repulsione di cariche positive (i nuclei) che sono pero' immobili. Scompare dunque il termine dell'operatore dovuto all'energia cinetica nucleare.

Devo risolvere questa equazione

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

$$H_{el} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ed in fine **l'energia sara' data da** : $E_{tot} = E_{el} + E_{nucl}$ (dove E_{nucl} e' appunto il contributo dovuto alla repulsione dei nuclei che pero' sono considerati fissi.

Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

La soluzione e' una funzioma d'onda che dipende dalle coordinate di tutti gli elettroni

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{r_i}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi (q_1, q_2, \dots, q_n) = E \Psi (q_1, q_2, \dots, q_n)$$

Impossibile da trattare analiticamente in modo esatto

Equazione di Schrödinger – Approssimazione elettroni indipendenti

- Per quanto la soluzione dell'equazione sia decisamente semplificata adesso ancora c'è un termine **correla** le particelle, in particolare gli elettroni, fra di loro: il termine di repulsione interelettronica.
- Nel caso di un **sistema monoelettronico** ovviamente questo termine scompare

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}$$

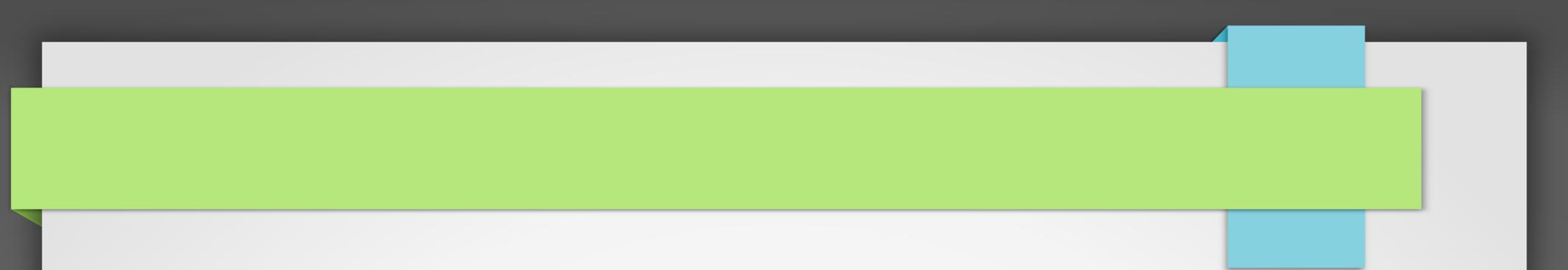
- Posso allora in prima approssimazione considerare un sistema di N elettroni non interagenti (indipendenti) dunque banalmente: $H_{el} = \sum h_i$. La funzione d'onda è il prodotto di N funzioni monoelettroniche (se non consideriamo il principio di esclusione di Pauli)

Equazione di Schrödinger – Operatore di Fock

- Chiaramente se procedessimo considerando gli **elettroni indipendenti avremmo soluzione semplici ma fisicamente non corrette. Dobbiamo quindi reintrodurre la repulsione tra gli elettroni, consideriamo quindi questi operatori “monoelettronici” operatori di Fock:**

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j \neq i} \left[J(|\psi_j|^2) - K(\psi_j, s_j) \right]$$

- Questi operatori sono alla base del metodo così detto **Hartree-Fock** (metodo HF) . **Rispetto ai semplici hamiltoniani monoelettronici si vede che questo operatore contiene due contributi aggiuntivi.**



METODO HF

Metodo HF

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j \neq i} \left[J(|\psi_j|^2) - K(\psi_j, s_j) \right]$$

- **J e' l'operatore coulombiano**, abbiamo visto che dipende dal quadrato delle funzione d'onda monoelettroniche e quindi **dipendono dalle densita' monoelettroniche degli altri elettroni**. Si considera dunque **un'interazione media (approssimazione del campo medio)**
- **K e' l'operatore di scambio**. Dove si vede che compare la dipendenza dalla parte di spin. **In pratica il potenziale di repulsione fra due elettroni che stanno su orbitali diversi e' ridotta se questi hanno stesso spin (ricordate la regola di Hund ?)**

Metodo HF

- Nel caso dell'approssimazione elettroni indipendenti l'operatore hamiltoniano e' dato dalla somma dei singoli h_i devo risolvere N equazioni "indipendenti"
- Nel caso invece del metodo HF l'operatore hamiltoniano non e' la somma diretta dei singoli f_i visti prima
- **Ma ad ogni operatore f_i monoelettronico e' possibile associare una funzione d'onda ed un'energia. Che sono appunto i noti orbitali molecolari (MO) con le relative energie orbitaliche:**

$$f_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

Metodo HF

- L'energia orbitalica dell'*i*-esimo elettrone e' la somma di diversi contributi: **energia cinetica dell'elettrone, interazione nuclei elettrone, repulsione media fra elettrone *i*-esimo e tutti gli altri.** I primi due termini erano presenti anche nel caso dell'approssimazione elettroni indipendenti, **l'ultimo invece e' il risultato dell'operatore coulombiano e di scambio**
- L'energia elettronica totale sara' dunque (dove **il fattore 1/2 serve ad evitare di contare doppiamente le repulsioni tra gli elettroni**):

$$E_{el} = \sum_i \varepsilon^{ind}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varepsilon^{rep}_{ij}$$

$$E_{el} = \varepsilon^{ind}_1 + \varepsilon^{ind}_2 + \frac{1}{2} (\varepsilon^{rep}_{12} + \varepsilon^{rep}_{21})$$

Metodo HF

- L'**energia totale** del sistema sara' dunque il risultato della somma dell'energia elettronica E_{el} vista prima, e della repulsione nucleare V_N : $\mathbf{E}_{tot} = \mathbf{E}_{el} + \mathbf{V}_N$
- **Invece la funzione d'onda elettronica complessiva del sistema sara' una combinazione lineare degli orbitali molecolari, combinazione lineare che si ottiene mediante il determinate di Slater, aggiungendo pero' le autofunzioni di spin** (lo spin in questo caso e' in pratica un'etichetta vedi Dirac):

$$S_z s = (m_s \hbar) s$$

Equazione agli autovalori le soluzioni sono le autofunzioni di spin m_s e' il numero di spin

$$S_z \alpha = (+\frac{1}{2}\hbar) \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = (-\frac{1}{2}\hbar) \beta$$

Metodo HF

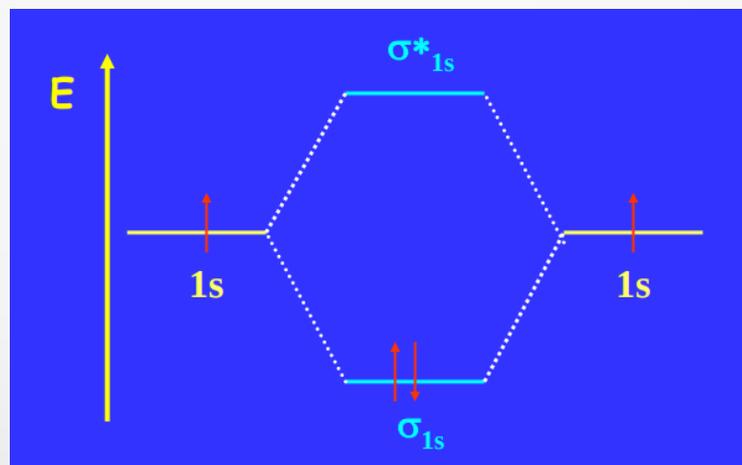
- Il determinante di Slater, assieme alle funzioni di spin garantiscono che la funzione d'onda sia antisimmetrica (principio di Pauli), quindi che cambi di segno quando le coordinate degli elettroni vengono scambiate. Nel determinante compaiono dunque gli **spin-orbitali**, prodotto di un orbitale molecolare e di una autofunzione di spin (α oppure β):

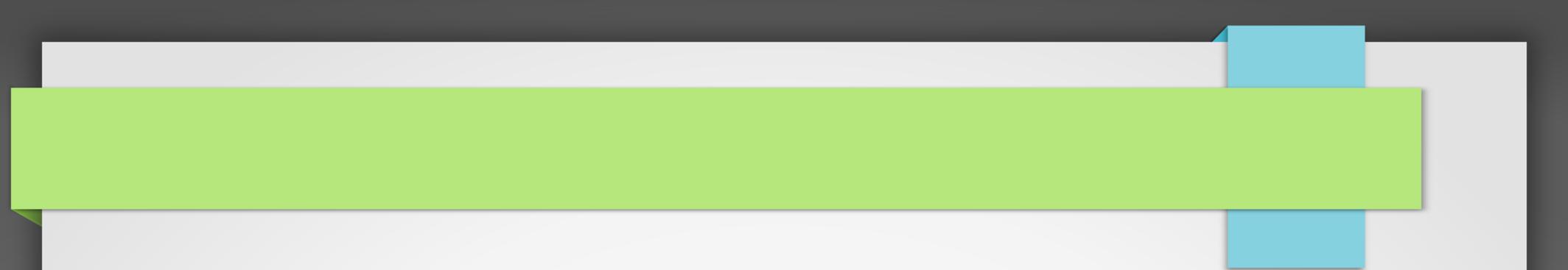
$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \chi_1(n) & \cdot & \cdot & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Esempio molecola di H₂

- Nel caso semplice di una molecola di idrogeno, come ricorderete dal corso di Chimica Generale, abbiamo due elettroni con spin antiparallelo nell'orbitale σ :

$$\Psi_{HH} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_o\alpha(1) & \psi_o\beta(1) \\ \psi_o\alpha(2) & \psi_o\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_o\alpha(1)\psi_o\beta(2) - \psi_o\alpha(2)\psi_o\beta(1)]$$





METODO HF Self-Consistent Field

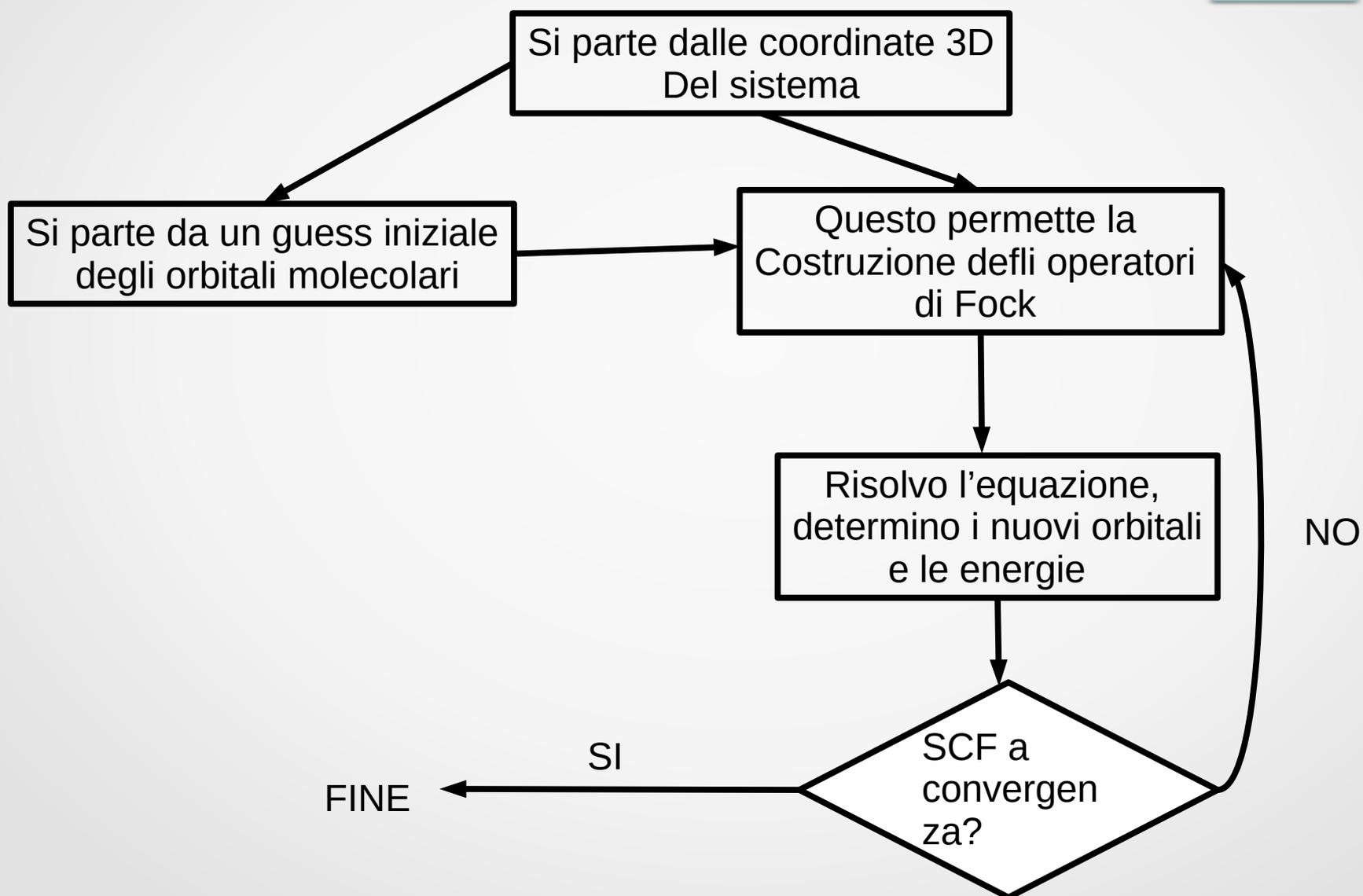
Metodo HF SCF

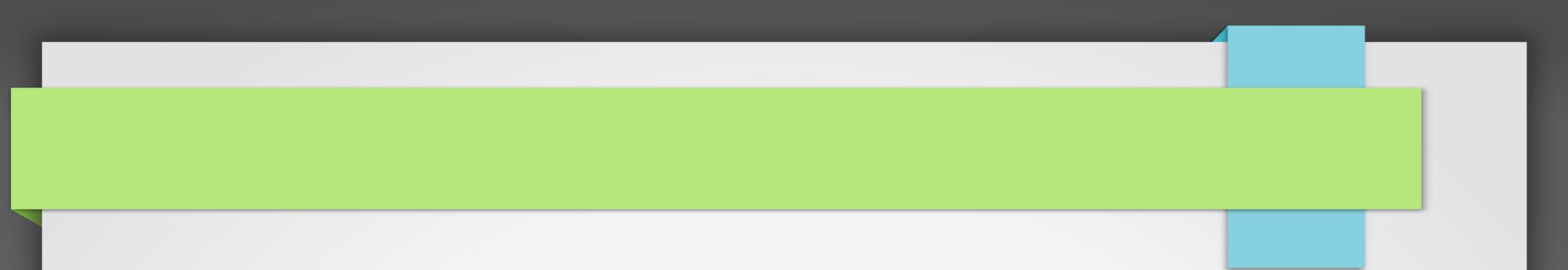
- Se ricordate l'operatore di Fock, e' chiaro che nella parte coulombiana e di scambio compaiono gli orbitali molecolari stessi:

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j \neq i} \left[J(|\psi_j|^2) - K(\psi_j, s_j) \right]$$

- In altre parole **ho un'autoequazione** (o un sistema di ...) **il cui operatore dipende dalle soluzioni stesse.**
- Come posso dunque procedere ? La soluzione venne in mente ad Hartree agli inizi del 900, **la procedura SCF**

Metodo HF SCF

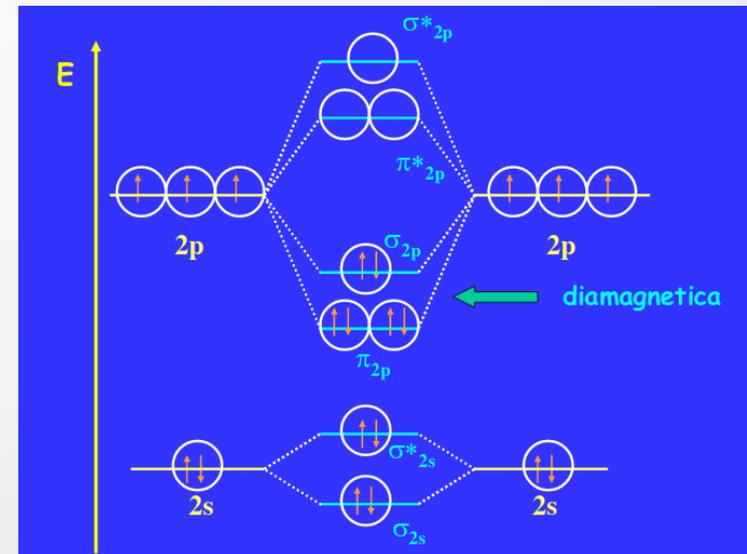




UHF, RHF, ROHF

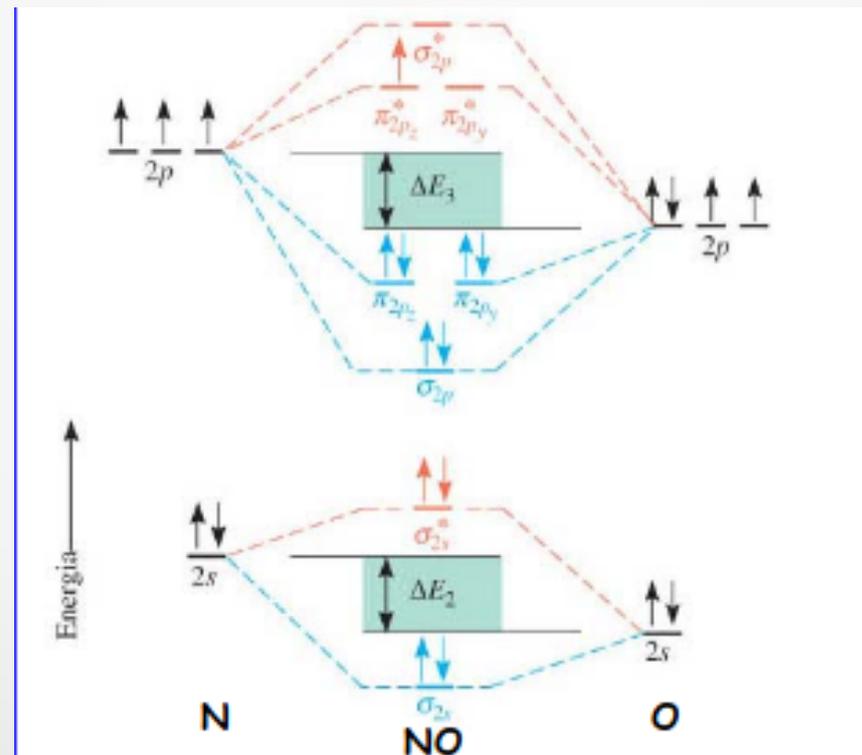
RHF, UHF, ROHF

- Restricted , Unrestricted, Restricted-Open HF
- La **molteplicita'** di una data molecola (o di una data configurazione elettronica) e' data da $2S + 1$ dove $S = \sum m_s$
- ***Nel caso ad esempio di una configurazione in cui tutti gli elettroni sono appaiati e' chiaro che $S = 0$ e quindi $2S+1 = 1$ stato di singoletto***



RHF, UHF, ROHF

- Nel caso ad esempio di una configurazione c'e' un solo elettrone spaiato, ad esempio NO, avremo $S = \frac{1}{2}$ e quindi $2S+1 = 2$ stato di doppietto. E cosi' via***

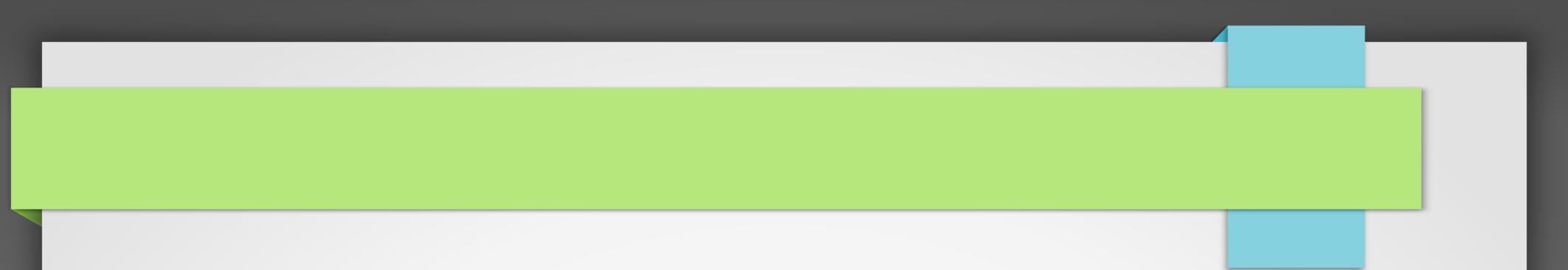


RHF, UHF, ROHF

- Nel caso di sistemi che si trovano su stati di **singoletto** si usa il metodo **Restricted HF** . In pratica viene considerato un **solo orbitale molecolare per ogni coppia di elettroni**
- Nel caso invece di sistemi con **molteplicita' maggiore** si deve considerare il metodo **Unrestricted HF**. In cui quindi si considera un **orbitale diverso per ogni elettrone**
- Dovrebbe risultare chiare che un calcolo UHF e' computazionalmente piu' oneroso di un calcolo RHF. E' chiaro infatti che avro' banalmente un numero maggiore di orbitali molecolari da considerare (matrici piu' grandi)

RHF, UHF, ROHF

- E' possibile adottare una via di mezzo il metodo **Restricted-Open HF**
- Nel metodo ROHF in pratica tutti gli elettroni appaiati (quelli dei gusci piu' interni) sono trattati come nel metodo RHF (1 orbitale ogni coppia di elettroni), il solo elettrone spaiato invece verra' posizionato da solo su un dato orbitale.
- Questo approccio ha dei vantaggi computazionali, ma non tiene ovviamente conto dell'energia di scambio tra elettroni spaiati e non
- Metodo **UHF** descrive anche effetti di **spin polarization**. Ma effetti di **spin contamination (non e' detto che il metodo UHF converga alla corretta molteplicita')**



SET DI BASE

LCAO e set di base

- Abbiamo appena visto che data una geometria molecolare in pratica il metodo HF SCF , partendo da un set di orbitali iniziali cerca di ottimizzarli usando l'equazione basata sull'operatore di Fock.
- **La funzione d'onda finale e' il risultato del "calcolo" del determinante di Slater a partire dagli spin-orbitali ottimizzati**
- **Similmente si ottiene l'energia del sistema in studio**
- **Ma quale e' l'espressione matematica degli orbitali molecolari ?**

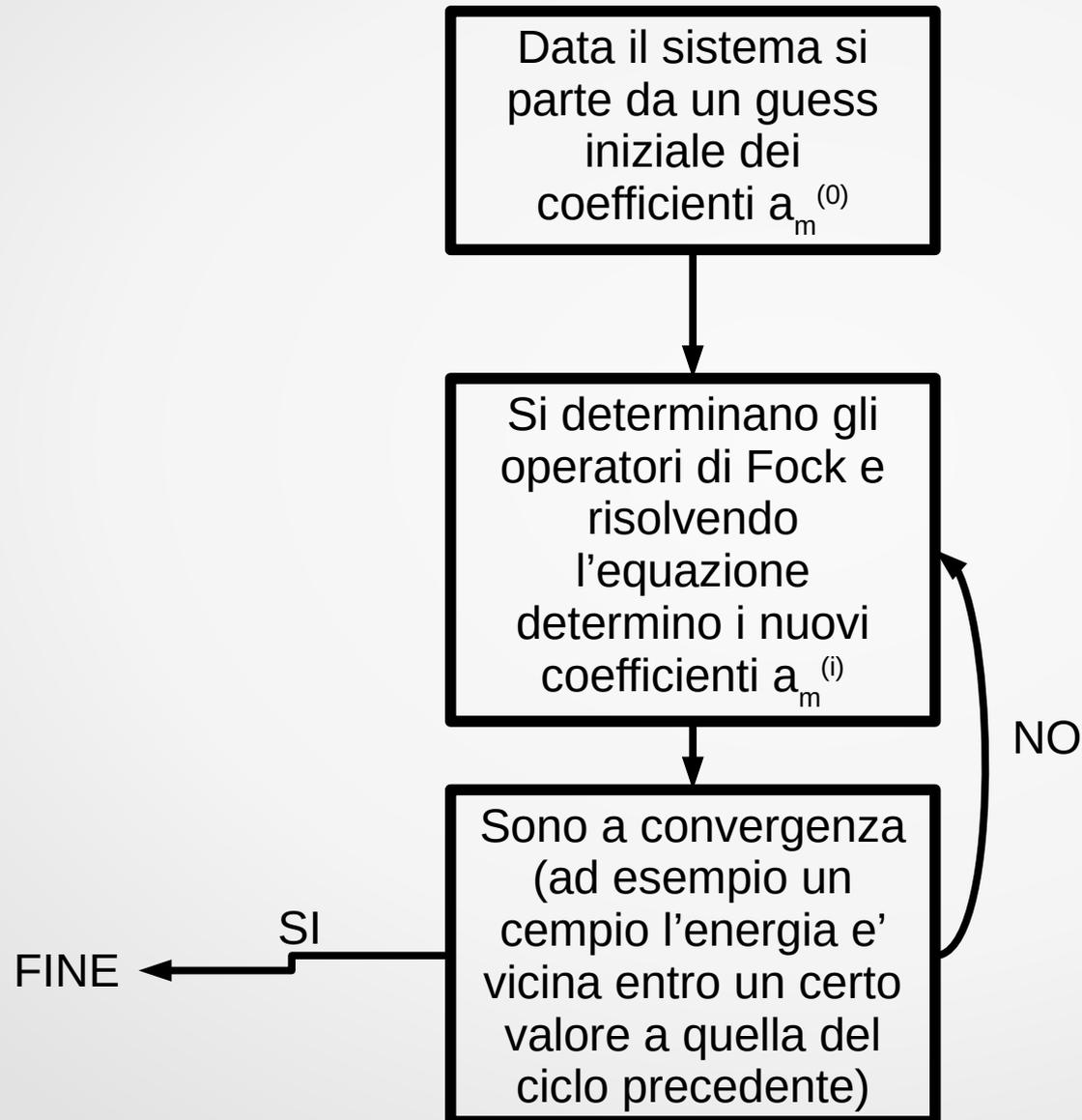
LCAO e set di base

- L'approccio chimicamente piu' sensato, non potendo risolvere esattamente l'equazione di Schrodinger, ricorderete, e' il metodo **LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)**

$$\psi_i = \sum_m a_m \phi_m$$

- La procedura SCF quindi puo' essere riformulata cosi' parto da un set iniziale di coefficienti e poi durante la procedura ottimizzo i coefficienti a_m

LCAO e set di base



LCAO e set di base

- Gli orbitali atomici sono ben approssimati da **Slater-type orbitals (STO)**, quindi funzioni del tipo **$\exp(-r)$** . Ma usare questo tipo di funzioni e' da un punto di vista computazionale poco vantaggioso (c'e' molta discussione ancora oggi in letteratura su questo aspetto)
- Boys nel 1950 introdusse i **GTO (Gaussian-type orbitals)** **$\exp(-r^2)$** . Queste funzioni sono molto piu' maneggevoli e permettono una maggiore efficienza nel trattamento computazione del metodo HF SCF (anche se come detto ancora c'e' una certa discussione ad oggi la maggior parte dei software usa le GTO)

STO

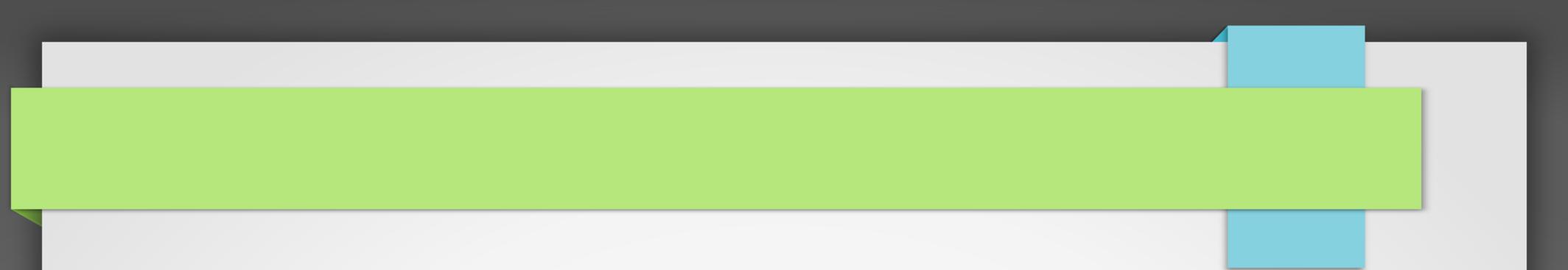
$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r}$$

- N costante di normalizzazione
- a,b,c determinano il momento angolare , $L = a+b+c$
- ζ (zeta) controlla l'estensione dell'orbitale (valori bassi rappresentano funzioni diffuse)

GTO

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

- N costante di normalizzazione
- a,b,c determinano il momento angolare , $L = a+b+c$
- ζ (zeta) controlla l'estensione dell'orbitale
- Il prodotto di due GTO centrate su due atomi diversi e' la somma finita di gaussiane centrate su un punto lungo l'asse che li connette. In questo modo, gli integrali a quattro centri possono essere ridotti a somme finite di integrali a due centri e in un passo successivo a somme finite di integrali a centro unico.



OLTRE HARTEE-FOCK

Oltre Hartree-Fock: Pseudopotenziale

- **Pseudopotenziale:** Come ricorderete dal corso di chimica generale il moto degli elettroni esterni (valenza) e' poco influenzato da quello degli elettroni di core
 - Possiamo dunque semplificare il calcolo considerando solo gli elettroni di valenza ed invece trattando l'effetto degli elettroni di core (quelli interni piu' vicini al nucleo) semplicemente con un potenziale aggiuntivo
 - Potenziale aggiuntivo detto appunto pseudopotenziale

Oltre Hartree-Fock: Pseudopotenziale

$$\mathbf{H}_{eff} = \sum_{\mu}^{N'} \left\{ \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{A\mu}}}_{\text{op. mono-elettronico}} \right\} + \sum_{\mu}^{N'} \underbrace{\sum_A^M V(R_{A\mu})}_{\text{pseudopotenziale}} + \sum_{\mu < \nu}^{N'} \underbrace{\frac{1}{r_{\mu\nu}}}_{\text{op. bi-elettronico}}$$

$$+ \underbrace{\sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{repulsione nucleare}}$$

- Lo pseudopotenziale viene determinata da calcoli atomici . Avremo dunque pseudopotenziali diversi per ogni elemento e per ogni base
- Con questo aproccio e' possibile introdurre **ANCHE EFFETTI RELATIVISTICI**

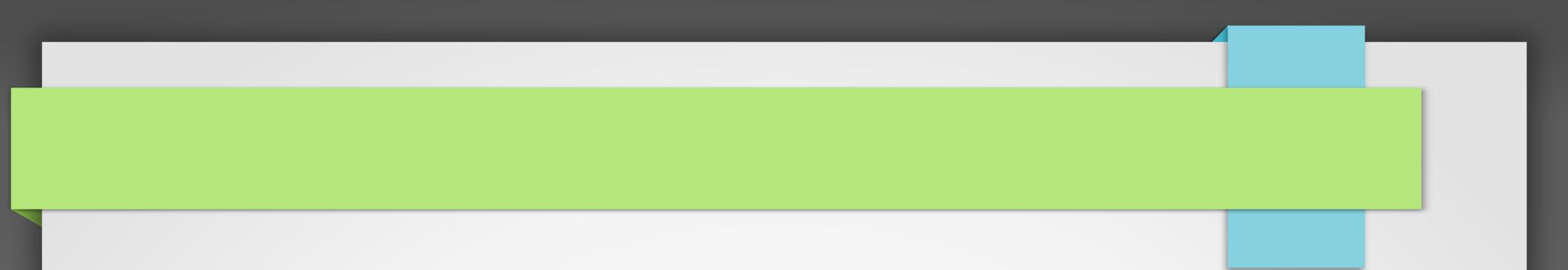
Oltre Hartree-Fock: Semiempirici

- **Metodi semiempirici:** si tratta in generale di una semplificazione del metodo HF. **Di base si parte da semplificazioni corrette poi con alcuni parametri extra inclusi per correggere in parte la perdita di informazioni**
 - **Prima classe basata sull'approssimazione di elettroni indipendenti** quindi si trascurano tutte le interazioni interelettroniche

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}$$

Oltre Hartree-Fock: Semiempirici

- **Seconda classe si usano in questo caso gli operatori di Fock** ma ad esempio:
 - Si considerano solo le interazioni fra elettroni tra loro vicini spazialmente
 - Alcune interazioni non sono calcolate ma solo stimate mediante espressioni parametriche
 - Si ricorre all'uso di pseudopotenziali



METODI POST-HARTEE-FOCK

Post-Hartree-Fock

- **Correlazione elettronica:** L'approssimazione fondamentale del metodo Hartree-Fock risiede nel fatto che le interazioni tra gli elettroni sono trattate in media e non in modo istantaneo
 - considera il moto di ciascun elettrone sottoposto al campo elettrostatico generato dalla posizione media degli altri
- **Il risultato e' che l'energia HF e' piu' alta dell'energia "vera" non relativistica**

$$\textit{Energia di Correlazione} = E_{non\ Rel.} - E_{HF}$$

Post-Hartree-Fock

- Pur essendo l'energia HF circa il 99% dell'energia non relativistica il problema di fondo e' che gli errori sulle differenza sono grandi (ad esempio gli errori si sommano)

	Hartree-Fock	Limite non relativistico	Errore
N_2	-108.99	-109.54	0.5%
N	-54.40	-54.59	0.4%

Energia di legame:

$$\text{Hartree-Fock} \quad -108.99 - 2 \times (-54.40) = -0.19$$

$$\text{Sperimentale} \quad -109.54 - 2 \times (-54.59) = -0.36$$

48%

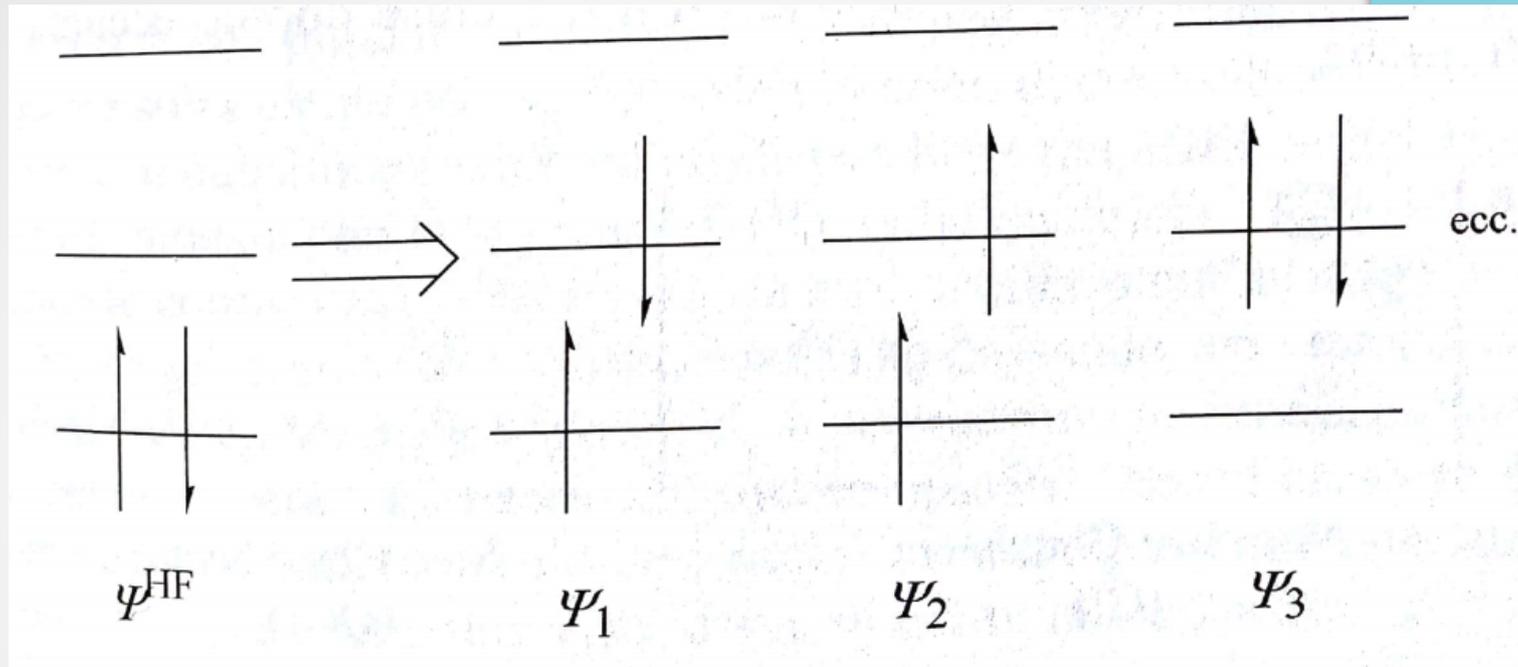
(Energie in hartree)

Post-Hartree-Fock

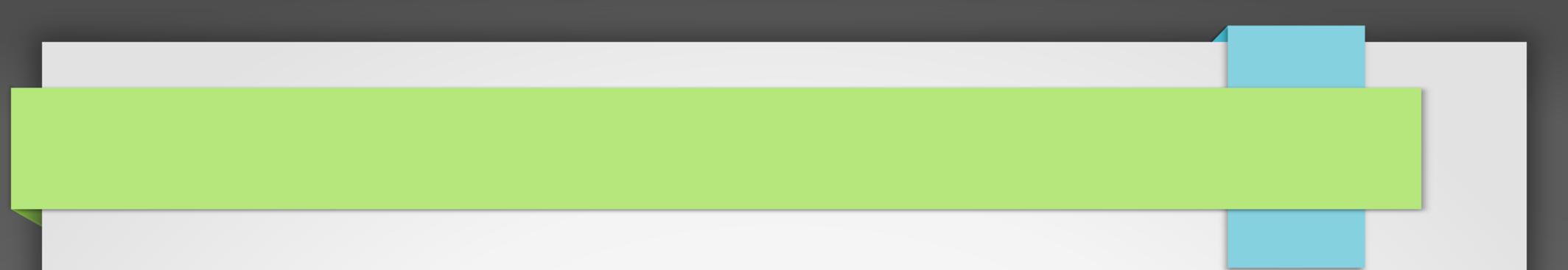
- Senza entrare nel dettaglio il punto di fondo che ci aiuta a capire l'idea generale dei metodi post-HF e' il fatto che **la funzione d'onda di un sistema multielettronico non puo' essere scritta come un solo determinante di Slater**
- Dobbiamo invece usare una combinazione lineare di determinanti che sono in pratica diverse configurazioni elettroniche a partire dalla Ψ^{HF}

$$\begin{aligned} \Psi = & C_0 \det(\phi_1(\mathbf{1})\bar{\phi}_1(\mathbf{2})\phi_2(\mathbf{3})\bar{\phi}_2(\mathbf{4})\phi_3(\mathbf{5})\bar{\phi}_3(\mathbf{6})\dots) + \\ & C_1 \det(\phi_1(\mathbf{1})\bar{\phi}_1(\mathbf{2})\phi_{N+1}(\mathbf{3})\bar{\phi}_{N+1}(\mathbf{4})\phi_3(\mathbf{5})\bar{\phi}_3(\mathbf{6})\dots) + \dots \\ & + C_2 \det(\phi_1(\mathbf{1})\bar{\phi}_1(\mathbf{2})\phi_2(\mathbf{3})\bar{\phi}_2(\mathbf{4})\phi_{N+2}(\mathbf{5})\bar{\phi}_{N+2}(\mathbf{6})\dots) + \dots \end{aligned}$$

Post-Hartree-Fock



- Tanto per citare esempi **Configuration Interaction (CI)** , **Coupled-Cluster (CC)**, **Moller-Plesset (MP)**



LA TEORIA DFT

DFT

- **DFT (Density Functional Theory) Teoria del funzionale della densita'**
- Abbiamo visto che la dinamica degli elettroni e' descritta da **una funzione d'onda che dipende dalle coordinate spaziali , e dalla coordinata di spin**, di tutti gli elettroni . Quindi se ho un sistema di **N elettroni** dovrò determinare una funzione che dipende da **4N variabili**
- La DFT invece ci dice che le proprieta' molecolari possono essere determinate mediante la sola **densita' elettronica e quindi 3 sole variabili**

DFT

- I primi tentativi di studiare la struttura elettronica di un solido focalizzando l'attenzione sui funzionali della densità sono dovuti a **Thomas e Fermi e risalgono al 1927-1928**. La pubblicazione di **Hohenberg e Kohn del 1964** e il seguente lavoro di **Kohn e Sham del 1965** gettano le basi per la **Teoria del Funzionale Densità**. L'importanza di questo modello teorico è stata riconosciuta con il **Premio Nobel per la chimica assegnato a Kohn nel 1998**.
- il problema della determinazione delle proprietà di stato fondamentale di un sistema di elettroni interagenti soggetti ad un potenziale esterno viene ricondotto a quello della determinazione della densità elettronica dello stato fondamentale.

DFT

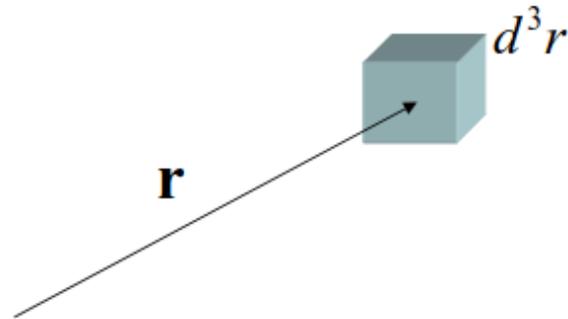
- Il primo teorema H-K dimostra che le proprietà dello stato fondamentale di un sistema a molti elettroni sono determinate in modo univoco da una densità di elettroni che dipende solo da tre coordinate spaziali. Ha posto le basi per ridurre il problema di molti corpi di elettroni N con coordinate spaziali $3N$ a tre coordinate spaziali, attraverso l'uso di funzionali della densità elettronica. **Permette di definire l'energia del sistema come un funzionale della densità elettronica $E = E[\rho(r)]$**
- Il secondo teorema H-K dimostra che la corretta densità degli elettroni dello stato fondamentale **minimizza** il funzionale **$E[\rho(r)]$** .

DFT: la densità elettronica

- La densità elettronica

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int dr_2 \dots dr_N |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2$$

$\rho(\mathbf{r})d^3r =$ probabilità di trovare un elettrone in \mathbf{r}



DFT: funzionale della densità

- Solo quando la densità è nota esattamente otteniamo un'energia "esatta". Dunque densità elettroniche approssimate porteranno ad energie più elevate.
- **Si parla di funzionale visto che l'energia dipende da una funzione complessa, la densità appunto, e non da semplici variabili**

DFT: dipendenza dell'energia dalla densità

- Partendo dall'approssimazione di Born-Oppenheimer **disaccoppiamo la dinamica elettronica da quella nucleare. La repulsione nucleare e' dunque una costante.** E dunque l'energia elettronica del sistema:

$$E_{el}[\rho_{el}] = -T_{el}[\rho_{el}] - V_{nu-el}[\rho_{el}] + V_{el-el}[\rho_{el}] \quad \text{dove} \quad \rho_{el} = \rho_{el}(r)$$

- Dove compare un contributo cinetico e due contributi dovuti all'interazione nucleo-elettrone e alla repulsione elettrone-elettrone.
- Sono tutti **funzionali** quindi **funzioni il cui argomento e' una funzione**

DFT: attrazione nucleo-elettrone

- Vediamo i singoli contributi, iniziando da quello piu' semplice , interazione nucleo elettrone. Dove compare ovviamente una sommatoria sui nuclei:

$$V_{nu-el}[\rho_{el}] = \sum_k \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho_{el} dr$$

DFT: interazione fra elettroni

- Il funzionale di interazione elettrone elettrone e' chiaramente data dalla somma di tre contributi. Un termine **repulsivo medio coulombiano** e due contributi di **scambio e correlazione**. Uno dei punti fondamentale del DFT e' proprio l'individuazione di espressioni "buone" per questi due contributi:

$$V_{el-el} = V_{coulomb} + V_{corr} + V_{exc}$$

$$V_{coulomb}[\rho_{el}] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{el}(r_1)\rho_{el}(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

DFT: energia cinetica degli elettroni

- Come si determina l'energia cinetica elettronica in funzione della densità? Se ho elettroni non interagenti è chiaro che posso innanzi tutto dividere l'energia cinetica totale come somma delle singole energie cinetiche:

$$T_{ni} = \sum_i \int \frac{1}{2} \nabla_i^2 \rho_i dr$$

DFT: energia cinetica degli elettroni

- Partendo da un modello semplificato , una densita' elettronica uniforme che si muove in uno spazio carico positivamente, Thomas e Fermi 1927 determinano questa espressione:

$$T_{el}^{ueg}[\rho_{el}] = -\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho_{el}^{5/3} dr$$

- Questo e' il modello uniforme di gas elettronico (uniform electron gas)

DFT: energia cinetica degli elettroni

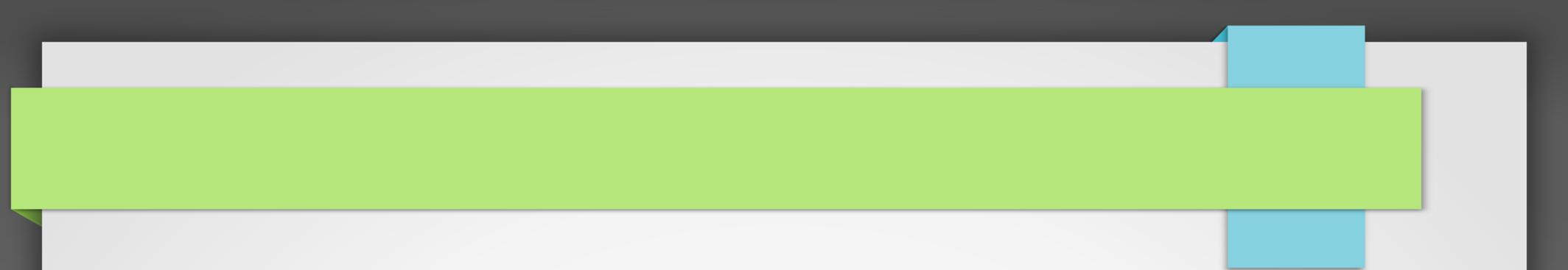
- Partendo dal modello di Thomas-Fermi Bloch e Dirac determinarono la prima espressione per l'energia di scambio:

$$V_{exc}^{ueg}[\rho_{el}] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_{el}^{4/3} dr$$

- La combinazione di questi contributi costituisce il famoso **modello Thomas-Fermi-Dirac per un gas uniforme di elettroni**. Chiaramente questo modello non è usabile per sistemi molecolari (sistemi periodici)

DFT: funzionali

- Quando si parla di DFT oggi in generale si intende dunque un metodo in cui **alcuni funzionali sono universalmente usati**:
 - T_{ni} **energia cinetica elettroni non interagenti**
 - V_{nu-el} **interazione nuclei elettroni**
 - $V_{coulomb}$ **energia repulsiva elettronica coulombiana**
- Sono stati invece sviluppati diversi funzionali specifici per altri contributi:
 - ΔT_{el} **correzione per l'energia cinetica dovuta all'ovvia interazione fra elettroni e V_{corr} e V_{exc} energia di scambio e correlazione**
 - **In generale questi contributi sono calcolati assieme e vanno appunto sotto il nome di funzionale di scambio e correlazione**



FUNZIONALI

DFT: funzionali

- I vari metodi DFT differiscono quindi per l'espressione dei funzionali di scambio e correlazione.
- **LDA o LSDA Local (Spin) Density Approximations** valori di V_{corr} e V_{exc} in un dato punto dello spazio r dipendono **solo dalla densita' elettronica in quel punto**
 - Ad esempio Slater exchange **p parametro empirico**

$$V_{\text{exc}}[\rho_{\text{el}}] = -\frac{9}{4} p \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int (\rho_{\text{el}}^{\alpha})^{4/3} + (\rho_{\text{el}}^{\beta})^{4/3} dr \quad \text{Slater exchange } S$$

- Ad esempio funzionali con molti parametri come **SVWN**

DFT: funzionali

- Metodi basati sull'approssimazione LDA non sono in generale in grado di dare buoni risultati su sistemi molecolari..
- Per migliorare si devono fare **dipendere i funzionali anche dal gradiente della densità**
 - **GGA Generalized Gradient Approximation**

$$\text{GGA: } V_{\text{corr}} = V_{\text{corr}}[\rho_{\text{el}}^K, \left. \frac{\partial \rho_{\text{el}}}{\partial r} \right|_{r=r^K}] \quad ; \quad V_{\text{exc}} = V_{\text{exc}}[\rho_{\text{el}}^K, \left. \frac{\partial \rho_{\text{el}}}{\partial r} \right|_{r=r^K}]$$

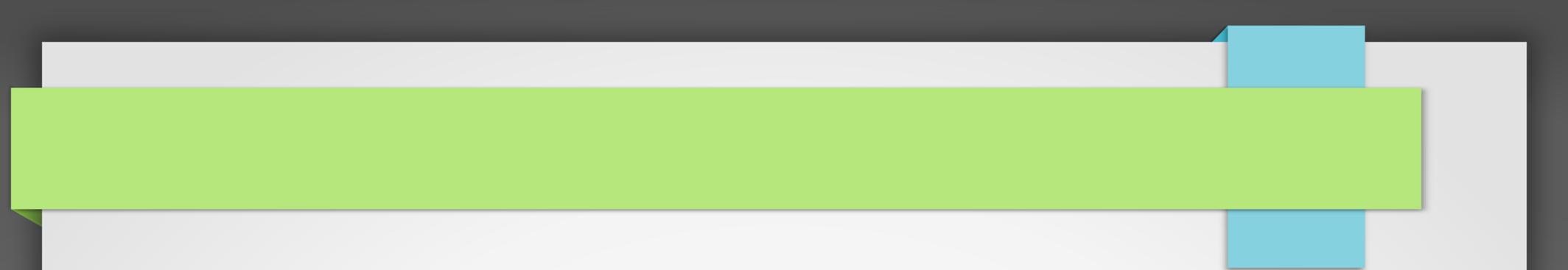
- Anche qui iniziali dei nomi di chi li ha sviluppati
P86, PW91, BLYP, BPW91

DFT: funzionali

- **MGGA (meta-generalized gradiente approximation)** in questo caso il funzionale dipende anche dalla derivata seconda della densità
- Tutti quelli visti fino ad ora sono esempi di **funzionali puri**, in cui c'è una dipendenza dei funzionali dalla sola densità
- **Funzionali ibridi** che prendono “in prestito” l'energia di scambio dal metodo Hartree-Fock
 - **B3LYP, B3PW91 PBE1PBE**
 - Forniscono ottimi risultati nei sistemi molecolari

DFT: funzionali

- **Ad esempio B3LYP:**
 - V_{exc} e' data da tre contributi 20% e' lo **scambio Hartree-Fock** , 8% e' il contributo **Slater LSDA exchange** e il 72% **Becke CGA exchange**
 - V_{corr} e' invece dato da due contributi 19% **WVN LSDA correlation** e 81% di **LYP CGA correlation**
- Le percentuali sopra viste , ad esempio nel caso B3LYP, sono state determinate con **approcci sostanzialmente empirici**
- Ma **tutti i funzionali ibridi** contengono il contributo dell'energia di **scambio esatto Hartree-Fock**



BASIS SET

DFT: basis-set

- Chiaramente dobbiamo trovare un'espressione per la densità. Se consideriamo gli **orbitali molecolari** :

$$\rho = \sum_i |\psi_i|^2$$

- Così come visto nel metodo HF gli orbitali molecolari possono essere espressi come **combinazione lineare di orbitali atomici**:

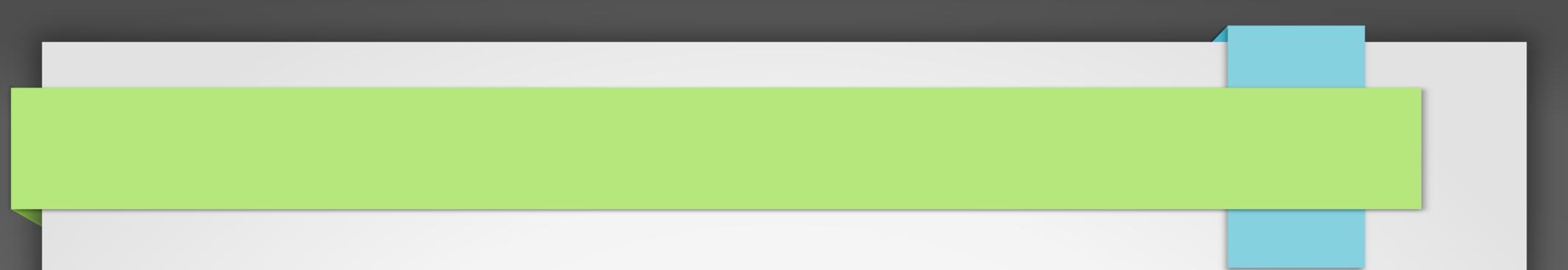
$$\psi_i = \sum_j a_j \phi_j$$

DFT: basis-set

- Quindi la densità elettronica risulterà alla fine essere una funzione degli orbitali atomici.
- Posso quindi **usare gli stessi set di base visti nel metodo HF**
- Quindi anche qui dovrò all'inizio scegliere un basis set in analogia a quanto fatto nel metodo HF
- Anche se sono stati sviluppati anche **set di base specifici per la teoria DFT**

DFT: basis-set

- Alcune considerazioni aggiuntive:
 - **Oltre le GTO**, che nel caso del metodo HF sono usati per rendere meno oneroso il calcolo qui posso usare anche gli **Slater-type Orbital (STO)** ad esempio nel caso di funzionali puri
 - **Density-fitting** si può introdurre un **set di base ausiliario con cui fare il fitting della densità** onde velocizzare i calcoli . Questo set di base ausiliario al contrario delle GTO avrà le stesse dimensioni della densità elettronica



EQUAZIONI KOHN-SHAM

DFT: Self-Consistent Field

- Abbiamo visto come poter esprimere la densità e come sia possibile definire diverse espressioni per i funzionali di scambio e correlazione. Vediamo adesso come si imposta il calcolo per ottenere l'energia del sistema in esame
- Alla base c'è un sistema di equazioni, similmente a quanto visto nel caso HF, **basate sugli operatori monoelettronici di Kohn-Sham:**

$$k_i(\rho_{el}) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

dove compare l'energia associata all'i-esimo orbitale molecolare, così come nel caso HF

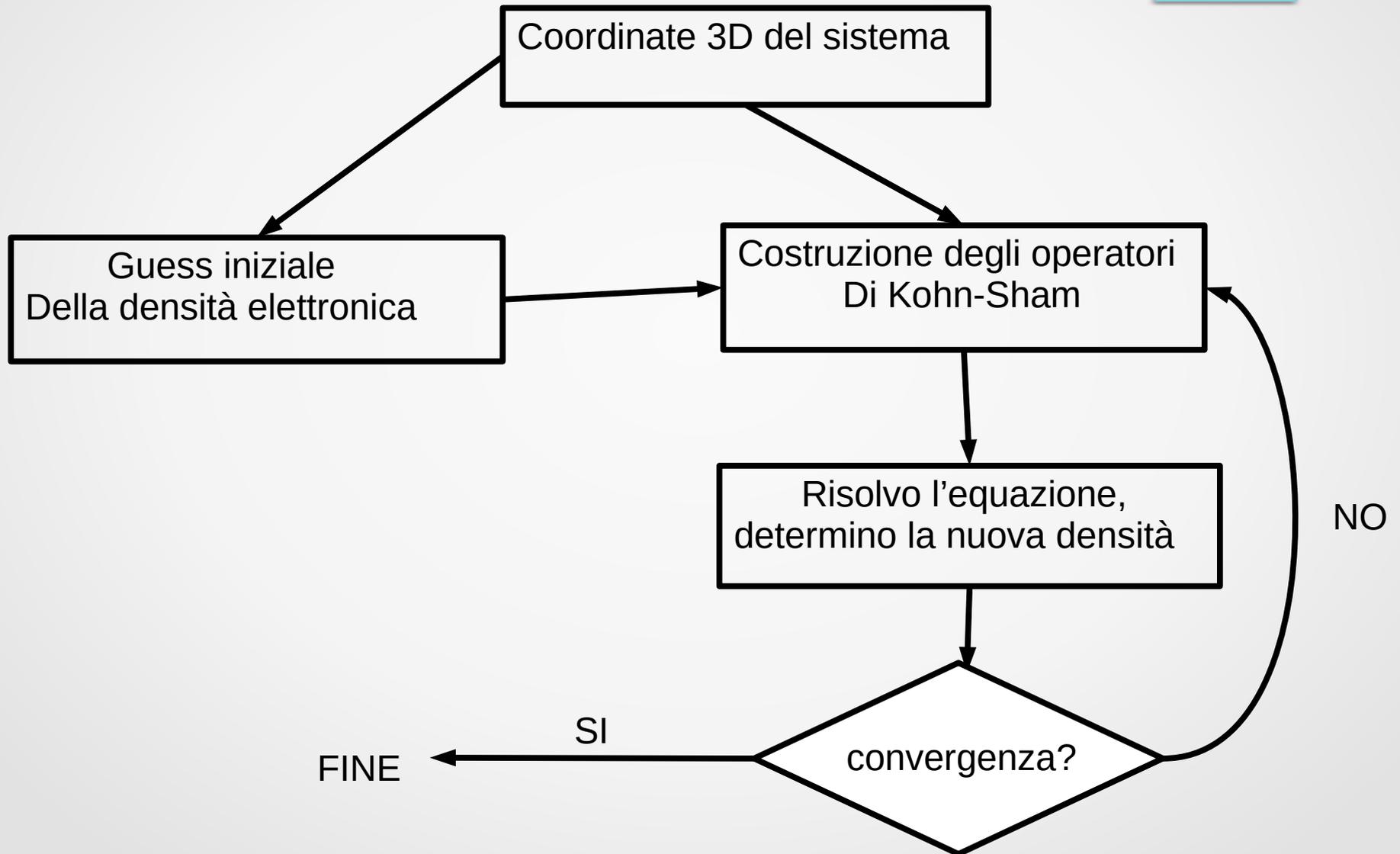
DFT: Self-Consistent Field

- Operatore di Kohn-Sham monoelettronico:

$$k_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho_{el}}{|r_i - r|} dr + XC$$

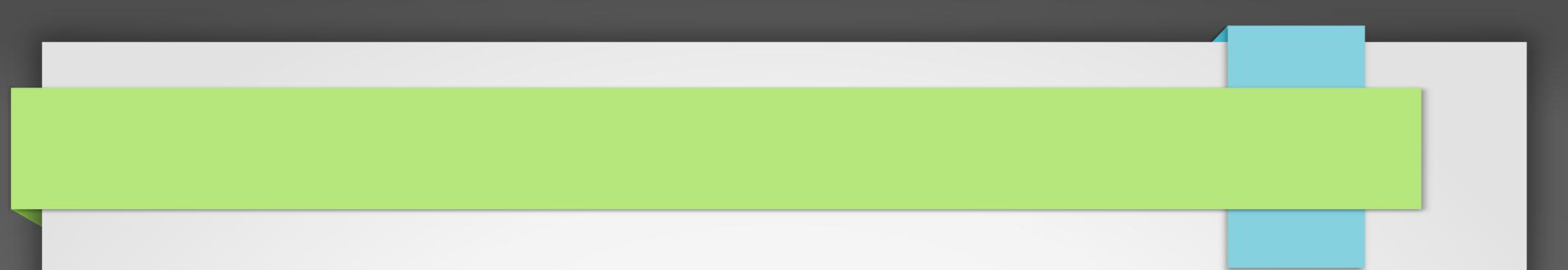
- In cui compaiono i termini noti di **energia cinetica, interazione nucleo-elettrone, repulsione elettronica e scambio e correlazione**
- XC sarà ovviamente una funzione della sola densità per funzionali LSDA, anche della derivata della densità nel caso CGA (MCGA anche derivata seconda), oppure una media pesata di diversi contributi nel caso di funzionali ibridi.**

DFT: Self-Consistent Field



DFT: Self-Consistent Field

- Si risolve quindi un problema molto simile a quello risolto nel caso Hartre-Fock
- Tuttavia in questo caso si **ottimizza una densita' elettronica e non la funzione d'onda**
- Ancora più importate da sottolineare è che nel caso della **DFT si include la correlazione elettronica**, anche se con funzionali approssimati
- Generalmente usando i funzionali **MCGA o ibridi** si ottengono risultati qualitativamente **comparabili ai metodo multiconfigurazionali**, con uno sforzo computazionale decisamente inferiore

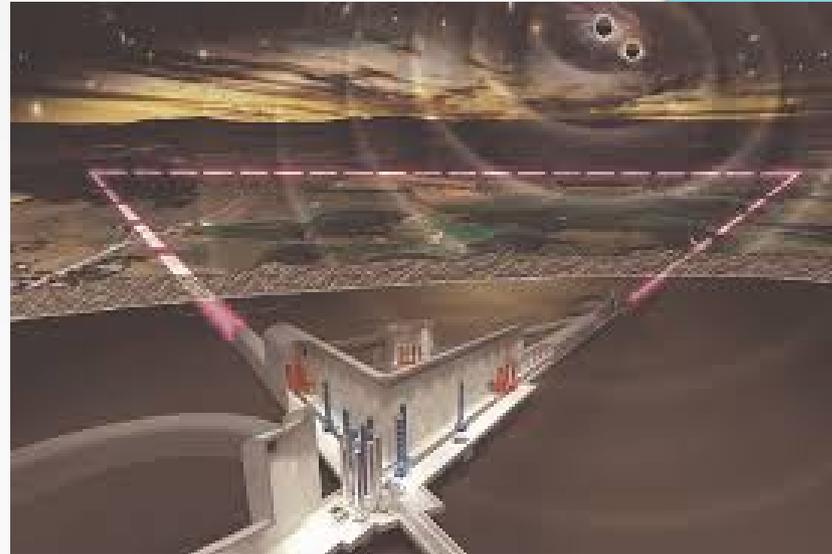


ESPERIMENTO E TEORIA

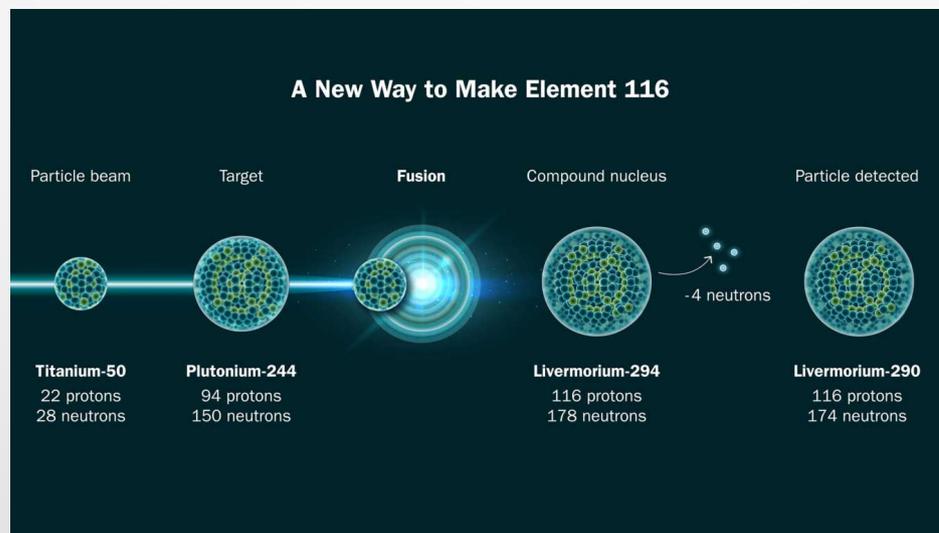
ESPERIMENTO E TEORIA



CMS at CERN



Einstein Telescope



Super Heavy Elements

Meccanica Quantistica

Non ci si può sottrarre all'impressione che queste formule matematiche abbiano un'esistenza indipendente e un'intelligenza propria, e che ne sappiano più di noi e persino più dei loro scopritori, e che noi ne traiamo di più di ciò che fu messo in origine in esse.

HEINRICH HERTZ, a proposito delle equazioni di Maxwell sull'elettromagnetismo