

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
31.05.2021*

[1] Si consideri la molecola di etilene C_2H_4 la cui struttura elettronica è descritta a livello Hartee-Fock. Consideriamo solo gli orbitali π di legame e di antilegame

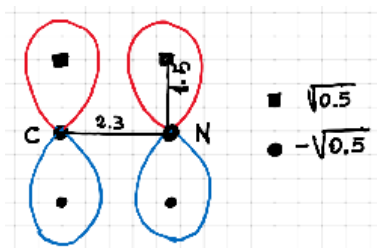
$$|\pi\rangle = (1/\sqrt{2})(p_C + p_N) \quad (1)$$

$$|\pi^*\rangle = (1/\sqrt{2})(p_C - p_N) \quad (2)$$

dove $|p_C\rangle$ e $|p_N\rangle$ sono gli orbitali atomici $2p$ del carbonio, centrati sui due atomi di carbonio e ortogonali al piano molecolare (la scelta di questa bizzarra simbologia si capirà presto). Supponiamo che uno dei due atomi di carbonio della molecola subisca la reazione nucleare seguente (la stessa sfruttata per la datazione al ^{14}C)



in cui un neutrone si trasforma in un protone con l'emissione di un elettrone, un antineutrino e rilascio di energia cinetica. Supponiamo che l'elettrone formatosi abbia sufficiente energia cinetica da abbandonare la molecola. Si consideri la nuova molecola CNH_4^+ che vogliamo trattare con metodi perturbativi.



Per il calcolo degli integrali (in modo numerico) si rappresentino gli orbitali p_C e p_N con due elementi puntiformi di $\sqrt{0.5}$ e $-\sqrt{0.5}$ nei due lobi dell'orbitale a distanza 1.5 bohr dall'origine. La distanza C-C (e anche C-N) è $1.34 \text{ \AA} = 2.3 \text{ bohr}$. Per chiarezza si veda la figura.

L'energia di eccitazione dell'etilene $\pi \rightarrow \pi^*$ è di circa $8 \text{ eV} = 0.3 \text{ Hartee}$.

A) Si impostino le equazioni perturbative in cui l'hamiltoniano imperturbato H_0 è l'operatore di Fock dell'etilene e la perturbazione V è la conseguenza della reazione nucleare. La base di orbitali per la proiezione sia formata solo da $|\pi\rangle$ e $|\pi^*\rangle$.

B) Come preparazione al calcolo dei necessari integrali eseguire gli integrali di sovrapposizione $\langle\pi|\pi\rangle$ e $\langle\pi|\pi^*\rangle$ e verificare che diano il giusto risultato.

C) Si calcoli numericamente la correzione all'energia dell'orbitale $|\pi\rangle$ eseguendo i necessari integrali.

D) Si calcoli la correzione perturbativa al primo ordine dell'orbitale $|\pi\rangle$ ($|\pi\rangle^{(1)}$) inserendo i giusti numeri e si esprima il risultato in termini degli orbitali atomici. Si giustifichi la correttezza del risultato con ragionamenti qualitativi.

[2] Consideriamo la seguente forma di hamiltoniano a due elettroni

$$g_2 = \frac{1}{2} \sum_{pq} \langle pq||pq \rangle \hat{n}_p \hat{n}_q \quad (4)$$

come rappresentazione semplificata dell'hamiltoniano a due elettroni

$$h_2 = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq||rs \rangle a_q^\dagger a_p^\dagger a_r a_s \quad (5)$$

- A) Determinare il valore medio di g_2 e h_2 per un SD e dire se danno o no lo stesso risultato.
- B) Rispondere alla stessa domanda per il valore medio di una combinazione lineare di SD.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
27.11.2020*

[1] La matrice densità derivante da un generico stato Ψ , nel formalismo della seconda quantizzazione è

$$D_{ij} = \langle \Psi | a_j^\dagger a_i | \Psi \rangle$$

e la corrispondente matrice densità riferita alle buche è

$$Q_{ij} = \langle \Psi | a_i a_j^\dagger | \Psi \rangle$$

Gli elementi diagonali delle due matrici possono essere considerati come il valore di aspettazione degli operatori

$$\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i \quad \text{e} \quad \hat{q}_i = a_i a_i^\dagger$$

Gli indici i, j corrono sugli M spin orbitali di una generica base ortonormale. Si considerino stati a N elettroni.

A. Applicare i due operatori a un generico determinante di Slater (SD) (o equivalentemente ad un generico vettore numero) e discutere brevemente i risultati e il significato dell'operatore \hat{q}_i . Nel caso in cui risulti che il SD è autostato di \hat{q}_i scriverne i possibili autovalori.

B. Determinare il commutatore $[\hat{q}_i, \hat{q}_j]$

C. Determinare il legame tra gli elementi della matrice Q e quelli della matrice D .

D. Trovare la connessione tra gli autovettori della matrice D e quelli della matrice Q .

E. Verificare se la matrice Q è positiva definita (o positiva semidefinita).

F. Dire se una combinazione lineare di SD $\Psi = \sum_K C_K \Phi_K$ è autostato dell'operatore \hat{q}_i .

G. Dire se un generico SD è autostato di una combinazione lineare del tipo $\sum_i C_i \hat{q}_i$.

H. Come è noto si può definire un operatore numero $\hat{N} = \sum_{i=1}^M \hat{n}_i$ che ha un definito significato fisico. L'operatore analogo $\hat{R} = \sum_{i=1}^M \hat{q}_i$ ha un qualche significato fisico?

I. Determinare il commutatore di \hat{q}_i con un generico operatore monoelettronico hermitiano.

[2] La matrice densità a un corpo (sopra scritta) è simmetrica. Ciò a dispetto del fatto che l'operatore $a_j^\dagger a_i$ non è hermitiano. Come si risolve questa solo apparente contraddizione?

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
 esame di Chimica Teorica
 4.5.2020

[1] Dopo avere eseguito un calcolo Hartree-Fock (HF) su un sistema neutro di doppia occupazione ed ottenuto il risultante determinante di Fock $|\Phi\rangle$, si applichi il metodo Independent Electron Pair Approximation (IEPA) per il calcolo dell'energia di correlazione. Con questo metodo si possono determinare i potenziali di ionizzazione del sistema

$$IP_k = E_k^{N-1} - E_0^N \quad (6)$$

dove l'indice k si riferisce ad uno spin orbitale occupato in $|\Phi\rangle$, effettuando separatamente calcoli IEPA del catione e del sistema neutro. Per fare ciò si usino solo gli orbitali canonici del sistema neutro, senza l'ausilio degli orbitali rilassati che scaturirebbero da calcoli HF dello ione, per cui lo stato cationico verrà descritto come $|a_k\Phi\rangle$.

Scrivere le energie totali IEPA del sistema neutro e cationico, e l'espressione del potenziale di ionizzazione in questa approssimazione.

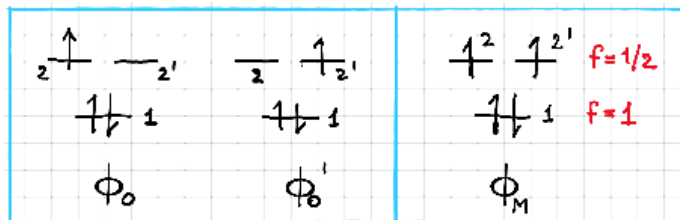
[2] Si considerino i due determinanti di Slater schematizzati nella parte sinistra della figura:

$$\Phi_0 = 1\alpha.1\beta.2\alpha \quad \Phi'_0 = 1\alpha.1\beta.2'\alpha \quad (7)$$

in cui l'orbitale 1 è sempre doppiamente occupato e gli orbitali 2 e 2' sono semioccupati. Si consideri che gli orbitali 2 e 2' sono degeneri (appartengono ad una rappresentazione bidimensionale) e valgono le seguenti relazioni:

$$h_{22} = h_{2'2'} \quad h_{12} = h_{12'} \quad J_{12} = J_{12'} \quad K_{12} = K_{12'} \quad (8)$$

dove h sono elementi di matrice dell'hamiltoniano monoelettronico e J, K sono gli usuali integrali coulombiani e di scambio.



Scrivere l'energia dei due determinanti.

Consideriamo adesso di trattare questo sistema col metodo del mezzo elettrone.

Si consideri un terzo determinante Φ_M (nella parte destra della figura) in cui i numeri di occupazione sono ottenuti dalla media dei numeri di occupazione dei primi due determinanti. Tali numeri di occupazione sono perciò $f = 1$ per $\varphi_{1\alpha}$ e $\varphi_{1\beta}$ e $f = 1/2$ per $\varphi_{2\alpha}$ e $\varphi_{2'\alpha}$. Sono ovviamente nulli per $\varphi_{2\beta}$ e $\varphi_{2'\beta}$. Per realizzare i numeri di occupazione frazionari si consideri che gli elettroni negli spin orbitali $\varphi_{2\alpha}$ e $\varphi_{2'\alpha}$ abbiano metà della carica degli altri elettroni. Così ad esempio l'interazione coulombiana tra l'elettrone in $\varphi_{2\alpha}$ e quello in $\varphi_{1\alpha}$ sarà $\frac{1}{2}J_{12}$ e non J_{12} .

Scrivere l'energia di Φ_M e confrontarla con le energie dei veri determinanti Φ_0 e Φ'_0 e discutere molto brevemente il risultato.

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
 esame di Chimica Teorica
 27.1.2020

[1] Gli operatori spin free di singola e doppia sostituzione sono definiti come

$$E_i^j = \sum_{\sigma} a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma} \quad E_{ik}^{jl} = \sum_{\sigma\tau} a_{j\sigma}^+ a_{l\tau}^+ a_{k\tau} a_{i\sigma}$$

dove gli indici σ, τ corrono sulle funzioni di spin monoelettroniche α e β , e gli indici i, j, k, l si riferiscono al set di orbitali della base monoelettronica (caso restricted).

L'operatore **seniority number** Ω si definisce da questi due precedenti operatori, usandone alcuni specifici elementi in cui gli indici sono tutti uguali

$$\Omega = \sum_{i=1}^M (E_i^i - E_{ii}^{ii}) = \sum_{i=1}^M \Omega_i$$

dove M è il numero di spin orbitali della base monoelettronica.

A - Esprimere gli operatori E_i^i e E_{ii}^{ii} in termini degli operatori di numero $\hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$. Si determini l'azione di Ω_i su un determinante di Slater (di seguito SD) nei casi in cui l'orbitale φ_i sia vuoto, singolarmente occupato e doppiamente occupato. Esprimere l'operatore Ω attraverso gli operatori di numero.

B - Si consideri SD Φ di N elettroni, di doppia occupazione, cioè con $N/2$ orbitali doppiamente occupati. Ricavare il valore medio di Ω per questo SD.

C - Si consideri adesso un SD $\bar{\Phi}$ di N elettroni con N_d orbitali doppiamente occupati, N_α orbitali singolarmente occupati in α e N_β orbitali singolarmente occupati in β , dimodoché $N = 2N_d + N_\alpha + N_\beta$. Ricavare il valore medio di Ω su $\bar{\Phi}$. Dare anche una interpretazione operativa dell'azione di Ω su un SD.

D - Scrivere se tutti gli SD sono autostati di Ω o se per esserlo devono avere alcune specifiche caratteristiche.

E - Ricavare ancora il valore di aspettazione di Ω per una funzione d'onda di tipo CI di singoletto in uno spazio attivo CAS(2,2), in termini dei coefficienti di espansione C . Il riferimento $|\Phi\rangle$ è un SD di doppia occupazione e gli indici k, b si riferiscono rispettivamente ad orbitali occupati e vuoti in $|\Phi\rangle$.

$$|\Psi\rangle = [1 + C_k^b (a_{b\alpha}^+ a_{k\alpha} + a_{b\beta}^+ a_{k\beta}) + C_{kk}^{bb} a_{b\alpha}^+ a_{k\alpha} a_{b\beta}^+ a_{k\beta}] |\Phi\rangle$$

Scrivere anche se lo stato Ψ è autostato di Ω .

F - Senza ricavarlo esplicitamente scrivere se $[H, \Omega] = 0$

G - Si consideri l'operatore $\Lambda = \sum_{i,j=1}^M E_{ij}^{ij}$ e lo si scriva in termini degli operatori di numero. Scrivere se questo operatore è diagonale in una base di SD, e se lo è anche in una base di combinazioni lineari ortonormali di SD.

H - Facendo un collegamento tra l'operatore E_{ij}^{ij} e la matrice densità a due corpi, e quindi considerando questo operatore come un operatore densità, scrivere che cosa rappresenta fisicamente il valore di aspettazione di E_{ij}^{ij} su uno stato.

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
6.6.2019

Si consideri la molecola HeH neutra, con i nuclei a distanza di circa 2\AA , perciò abbastanza lontani. Consideriamo per adesso il caso Restricted-Open con la configurazione più stabile $1s(\text{He})^2 1s(\text{H})^1$. Per comodità denominiamo $s = 1s(\text{He})$ e $h = 1s(\text{H})$. Consideriamo per semplicità che questi orbitali siano ortogonali.

1. Si scriva l'espressione dell'energia di $E_R = \langle \Phi_R | H | \Phi_R \rangle$ (con $\Phi_R = \|s_\alpha s_\beta h_\alpha\|$) in termini di integrali di operatori mono- e bi-elettronici su orbitali spaziali (cioè eseguendo le integrazioni sulle variabili di spin).

2. Si scriva la stessa energia come $E_R = \langle \Phi_R | F | \Phi_R \rangle + \dots$ dove F è l'operatore di Fock del sistema. Dire anche se per fare ciò è necessario che gli orbitali di Φ_R siano gli orbitali canonici.

Nel caso restricted i due spin orbitali s hanno identica parte spaziale, per cui sul nucleo di He ci si aspetta una densità di eccesso di spin praticamente nullo. Si passi adesso ad una trattazione unrestricted dove gli spin orbitali $1s(\text{He})$ hanno parti spaziali lievemente diverse a causa dell'interazione con l'atomo di idrogeno che contiene un solo elettrone con spin α . Denominiamo x e y gli spin orbitali $1s_\alpha$ e $1s_\beta$ attorno al nucleo di He.

3. Si scriva l'energia di $E_U = \langle \Phi_U | H | \Phi_U \rangle$ dove $\Phi_U = \|x_\alpha y_\beta h_\alpha\|$

Si studi adesso la polarizzazione di spin indotta dall'elettrone spaiato in h_α sugli spin orbitali x e y . A tale scopo è necessario considerare anche un orbitale p centrato sul nucleo He e orientato con il suo lobo positivo verso l'atomo di idrogeno. Semplificando, si imponga che i nuovi spin orbitali siano esprimibili come

$$|x\rangle = \cos \theta |s\rangle + \sin \theta |p\rangle \quad (9)$$

$$|y\rangle = \cos \theta |s\rangle - \sin \theta |p\rangle \quad (10)$$

Nelle domande successive si consideri che θ è piuttosto piccola per cui si può approssimare: $\cos \theta = 1$ e $\sin \theta = \theta$ e considerare solo i termini lineari in θ .

4. Si scriva l'energia di E_U usando le espressioni sopra per x e y , attraverso gli orbitali restricted e attraverso l'energia E_R .

5. Si determini la dipendenza dell'energia E_U dal parametro θ e si dica se θ assumerà valori positivi o negativi, giustificando accuratamente la risposta.

6. Applichiamo adesso un campo elettrico costante parallelo alla direzione determinata dai due nuclei. Si dica se la trattazione unrestricted con gli spin orbitali x e y , mantenendo gelato l'orbitale h , è adatta a descrivere l'effetto Stark. Si giustifichi la risposta anche, se ritenuto necessario, considerando il momento di dipolo del sistema in questa approssimazione.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
13.12.2018*

Questo esercizio è in continuità con quello già assegnato il 23.2.2016. Gli studenti sono stati preventivamente informati di eseguire tale compito prima del presente esame, ed è anche stata inviata loro la soluzione.

Si abbia un sistema neutro a N elettroni (a doppia occupazione) descritto dal singolo determinante di Hartree-Fock Φ costruito con gli orbitali canonici. Adesso si elimini l'elettrone β dall'orbitale occupato k di più alta energia orbitale (HOMO), ottenendo così lo stato cationico più stabile

$$|\Phi_k\rangle = a_k |\Phi\rangle \quad (11)$$

Al minimo livello di calcolo il potenziale di ionizzazione IP_k potrà essere determinato sfruttando il teorema di Koopmans

$$IP_k = \langle \Phi_k | H | \Phi_k \rangle - \langle \Phi | H | \Phi \rangle = E_k^{N-1} - E_0^N = -\varepsilon_k \quad (12)$$

Un modo più accurato per calcolare IP_k potrebbe essere di eseguire un calcolo perturbativo tipo Moeller-Plesset sul catione e sul sistema neutro e fare la differenza delle energie. Per il catione, l'operatore di Fock a $N-1$ elettroni non è diagonale nella base degli spin orbitali canonici del sistema neutro. Si può allora considerarne la sola parte diagonale per l'hamiltoniano imperturbato

$$H_0 = F_{diag} = \sum_p F_{pp} a_p^+ a_p \quad \text{con} \quad F_{pq} = \left\langle \varphi_p \left| h + \sum_{i=1}^{N-1} (J_i - K_i) \right| \varphi_q \right\rangle \quad (13)$$

Impostare il metodo perturbativo verificando le usuali condizioni sugli stati e sugli operatori, rispondendo ai seguenti quesiti.

A) Si dimostri che tutti i determinanti di Slater a $N-1$ elettroni sono autostati di H_0 e si scriva l'operatore di perturbazione V .

B) Si calcoli l'energia perturbata dello stato $|\Phi_k\rangle$ all'ordine 0 e all'ordine 1 e si discuta $E_k^{(0+1)}$ confrontandola col risultato del teorema di Koopmans.

C) Si imposti la perturbazione al secondo ordine per l'energia $E_{kS}^{(2)}$ considerando solo le singole sostituzioni rispetto a $|\Phi_k\rangle$. Si scrivano tutti i possibili stati perturbatori, per adesso senza esplicitarne lo spin. Si usi il formalismo della seconda quantizzazione. Si dica fin da ora se alcuni di essi danno risultato nullo.

D) Si considerino le proprietà di spin di $|\Phi_k\rangle$ e si dica se è autostato di S^2 e S_z , in modo da avere informazioni sullo spin dei determinanti perturbatori. Si esplicitino tutti i possibili spin delle sequenze di operatori di creazione e distruzione che generano i perturbatori di singola sostituzione rispetto a $|\Phi_k\rangle$.

E) Si scrivano gli opportuni elementi di matrice e si integri sulle variabili di spin. Si scrivano anche i denominatori che compaiono nei termini perturbativi.

F) Dopo di questo si scriva esplicitamente l'espressione di $E_{kS}^{(2)}$ precisando con cura su quali elementi corrono gli indici delle sommatorie.

G) Si dica dimostrandolo, se gli elementi di matrice fuori diagonale dell'operatore F (ignorati in H_0) rientrano in gioco nella serie perturbativa.

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
30.7.2018

Si consideri un sistema neutro a N elettroni (a doppia occupazione) descritto dal singolo determinante di Hartree-Fock Φ costruito con gli orbitali canonici. Adesso si elimini un elettrone (indifferentemente α o β) dall'orbitale occupato di massima energia (HOMO), ottenendo così lo stato cationico più stabile

$$|\Phi_k\rangle = a_k |\Phi\rangle \quad (14)$$

Si consideri adesso una singola eccitazione rispetto a questo stato

$$|\Phi_A\rangle = a_b^+ a_j |\Phi_k\rangle = a_b^+ a_j a_k |\Phi\rangle \quad (15)$$

con $j \neq k$. Gli indici j e b si riferiscono rispettivamente a orbitali occupati e vuoti in $|\Phi\rangle$.

A. Si calcoli l'elemento di matrice dell'hamiltoniano tra i due stati cationici e si dica se tra questi vale il teorema di Brillouin.

B. Qualunque sia la risposta si scriva tale elemento di matrice in termini di elementi di matrice dell'operatore di Fock a un elettrone, del sistema neutro. Si faccia la stessa cosa usando l'operatore di Fock del sistema cationico.

C. Si inseriscano adesso gli spin nella trattazione precedente. Si consideri $k = k\beta$ e si ottenga lo stato $|\Phi_{A\beta}\rangle$ applicando il corretto operatore di eccitazione spin-traced

$$\hat{O} = a_{b\alpha}^+ a_{j\alpha} + a_{b\beta}^+ a_{j\beta} \quad (16)$$

allo stato $|\Phi_{k\beta}\rangle$. Si verifichi la normalizzazione dello stato eccitato $|\Phi_{A\beta}\rangle$, si normalizzi se necessario, e si calcoli l'elemento di matrice del punto A eseguendo esplicitamente l'integrazione sullo spin.

D. Si calcoli la matrice densità di transizione tra i due stati $|\Phi_{k\beta}\rangle$ e $|\Phi_{A\beta}\rangle$ così come ottenuto al punto C (cioè con spin definito).

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
06.06.2018*

[1] L'entropia di von Neumann (o entropia di correlazione) è una quantità che ha delle analogie con la termodinamica statistica. Per un sistema quantistico misura la deviazione da uno stato puro. Essa è definita come

$$S = - \sum_i \left(\frac{n_i}{2} \right) \ln \left(\frac{n_i}{2} \right) \quad (17)$$

dove gli n_i ($0 \leq n_i \leq 2$) sono i numeri di occupazione degli *orbitali naturali* e la somma i corre su tutti gli orbitali naturali del sistema. Si sottolinea che si considerano gli orbitali e non gli spin orbitali, per cui questa formula si presta solo al caso restricted, in pratica $n_i = n_{i\alpha} + n_{i\beta}$. Si ricordi che sfruttando il teorema dell'Hopital si ricava $\lim_{x \rightarrow 0^+} x \ln x = 0$.

A) Si calcoli il valore numerico di S per una descrizione del sistema mediante un singolo determinante di Slater di doppia occupazione. Si consideri adesso una generica descrizione a molti determinanti e si dica in quale direzione si sposta il valore di S .

B) Si consideri adesso la molecola H_2 alla sua geometria di equilibrio, descritta mediante la sua base minima: una funzione $1s$ per ciascun atomo. Si consideri una interazione di configurazioni (CI). Le configurazioni elettroniche rilevanti sono $|g\bar{g}\rangle$ e $|u\bar{u}\rangle$ dove g e u sono gli orbitali legante e antilegante, nei pressi della geometria di equilibrio. Eseguendo i calcoli si ricava che la funzione d'onda CI è

$$|\Psi\rangle = \cos \alpha |g\bar{g}\rangle + \sin \alpha |u\bar{u}\rangle \quad (18)$$

con $\alpha \approx -0.1 \text{ rad} = -5.74^\circ$. Determinare gli orbitali naturali e da questi il valore numerico di S per questo caso (geometria di equilibrio).

C) Si consideri adesso la stessa molecola H_2 a distanza H...H infinita e si esegua lo stesso tipo di calcolo CI. Sulla base dell'andamento dell'energia dei due determinanti di Slater $|g\bar{g}\rangle$ e $|u\bar{u}\rangle$ si determinino i coefficienti CI dello stato fondamentale $|\Psi\rangle$, i corrispondenti orbitali naturali e ancora il valore numerico della funzione S .

D) Si consideri adesso un dimero formato da due molecole di H_2 non interagenti, ciascuna alla sua geometria di equilibrio e ciascuna descritta dalla funzione CI sopra. Determinare ancora il valore di S .

E) Anche sfruttando l'esperienza guadagnata con la risposta precedente, dimostrare in modo generale che la funzione S è estensiva, cioè $S_{ab} = S_a + S_b$ (a, b non interagenti).

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
27.07.2017*

[1] Nella teoria delle perturbazioni le correzioni alla funzione d'onda possono essere usate per determinare l'espansione perturbativa della matrice densità di stato. In seconda quantizzazione si scrive

$$D_{rs} = \langle \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots | a_s^+ a_r | \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots \rangle \quad (19)$$

Consideriamo il caso in cui $\Psi^{(0)}$ coincide con un singolo determinante di doppia occupazione (restricted) $\Psi^{(0)} = \Phi_0$, l'insieme dei perturbatori è costituito da tutti gli altri determinanti Φ_K a N elettroni, che si possono formare nello spazio degli orbitali della base. L'operatore imperturbato sia

$$H_0 = \sum_{r=1}^M F_{rr} a_r^+ a_r = \sum_{r=1}^M \varepsilon_r a_r^+ a_r \quad (20)$$

in cui la matrice F non viene qui ben specificata. Ove necessario si usi il metodo di Rayleigh-Schroedinger. Si consideri (consigliato) la normalizzazione intermedia. Nel seguito gli indici i, j, k indicheranno spin orbitali occupati in Φ_0 , mentre che gli indici a, b, c si riferiranno a spin orbitali vuoti in Φ_0 . A meno che esplicitamente indicato, gli orbitali della base monoelettronica non sono gli orbitali canonici.

A) Si scriva l'espressione della matrice densità perturbata ai primi ordini e poi l'espressione generale al generico ordine n , in termini delle correzioni perturbative alla funzione d'onda.

B) Si scriva esplicitamente l'espressione di $D_{rs}^{(1)}$ con tutti i perturbatori Φ_K che danno un contributo non nullo. Si considerino esplicitamente gli elementi diagonali $r = s$ e fuori diagonale $r \neq s$, con tutte le possibili coppie in cui r, s sono spin orbitali occupati e vuoti, cioè $r, s = i, i \quad i, j \quad i, a \quad a, a \quad a, b$ (con $i \neq j$ e $a \neq b$). Per i perturbatori che danno contributo non nullo, si scrivano gli indici riferiti agli orbitali, per esempio $\Phi_i^a, \Phi_{ik}^{bc} \dots$

C) Si dimostri che $D_{rs}^{(1)}$ è una matrice simmetrica.

D) Consideriamo ancora la correzione perturbativa al primo ordine. Si cerchi di capire se l'uso degli orbitali canonici ha l'effetto di annullare una, alcune o tutte le correzioni perturbative per le coppie $i, i \quad i, j \quad i, a \quad a, a \quad a, b$.

E) Si verifichi il valore della traccia della $D_{rs}^{(1)}$

F) Si dica se la traccia della matrice densità cambia nella correzione al secondo ordine, ed in particolare se gli elementi $D_{ii}^{(2)}$ e $D_{aa}^{(2)}$ sono nulli oppure no. Nel caso in cui entrambi i $D_{ii}^{(2)}$ e $D_{aa}^{(2)}$ o uno di essi siano non nulli, si scrivano gli indici dei determinanti perturbatori (singole, doppie, triple ... eccitazioni) che contribuiscono. As esempio: $D_{aa}^{(2)}$ riceve contributo dai perturbatori Φ_{ik}^{bc} etc.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
17.03.2017*

[1] Si consideri il determinante di Slater $|0\rangle$ di doppia occupazione, costruito con gli N orbitali canonici di Hartree-Fock, e sia E_0 la sua energia. Usando gli orbitali canonici non occupati dell'operatore di Fock (a $2N$ elettroni) si formano i due seguenti determinanti di Slater a $2N+2$ elettroni $|1\rangle = a_{a\alpha}^+ a_{a\beta}^+ |0\rangle$ e $|2\rangle = a_{a\alpha}^+ a_{b\beta}^+ |0\rangle$. Si scriva l'espressione della loro energia in termini di integrali mono- e bi-elettronici e di E_0 , eseguendo analiticamente gli integrali sulle variabili di spin. Se possibile, si scrivano questi ultimi risultati in termini delle energie orbitali di questi due orbitali riferite all'operatore di Fock a $2N$ elettroni. Si scriva anche la differenza di energia tra i due determinanti.

Si dica se l'elemento di matrice $\langle 1|H|2\rangle$ è nullo. Nel caso non sia nullo, se ne calcoli l'espressione in termini di elementi di matrice degli operatori mono- e bi-elettronici dell'hamiltoniano.

[2] Si consideri un determinante di Slater del tipo Restricted Open (RO) (in cui cioè per ogni orbitale α ne esiste uno β avente la stessa funzione spaziale) così definito

$$|\Phi\rangle = \prod_{i=1}^{K/2} a_{i\alpha}^+ a_{i\beta}^+ \prod_{m=K/2+1}^N a_{m\alpha}^+ |-\rangle \quad (21)$$

Si definisce la costante $\Delta = N - K/2 = N_\alpha - N_\beta$. Si scriva il numero totale di elettroni del sistema e si calcoli il valore di aspettazione dell'operatore di spin S^2 in funzione di Δ . Si dica anche se un tale stato è autostato di S^2 . Si applichi poi l'operatore di discesa S_- e si determini lo stato risultante.

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
17.11.2016

[1] Si consideri un calcolo CIS (interazione di configurazioni con tutte le singole eccitazione dal singolo determinante Hartree-Fock) usando gli orbitali canonici. Una funzione d'onda che rappresenta uno stato CIS si potrà allora scrivere come

$$|\Psi\rangle = \sum_{ia} C_i^a |\Phi_i^a\rangle = \sum_{ia} C_i^a a_a^+ a_i |\Phi\rangle \quad (22)$$

dove $|\Phi\rangle$ è il singolo determinante di Hartree-Fock con normalizzazione $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$.

A. Si scriva l'espressione formale dell'energia di questo stato, dove compariranno prodotti dei coefficienti C_i^a . Si scriva se solamente in base alle regole di Slater (ignorando cioè la simmetria spaziale e di spin) tutti i prodotti danno un contributo non nullo all'energia. Nel caso in cui un prodotto dia contributo nullo, si scriva quali sono le condizioni sugli indici affinché ciò accada.

B. Si scriva l'espressione della matrice densità di transizione $D_{rs} = \langle\Phi|a_s^+ a_r|\Psi\rangle$ in funzione dei coefficienti di espansione dello stato CIS. r, s sono indici di orbitali canonici.

C. Si scriva esplicitamente in quali blocchi occ-occ, occ-vuoti, vuoti-occ, vuoti-vuoti (magari disegnandola) la matrice D è nulla o non nulla. Si dica anche se è simmetrica, antisimmetrica o nessuna delle due. Si dica anche se può contenere elementi di segno negativo.

D. Si determini l'espressione delle matrici DD^+ e D^+D ancora in funzione dei coefficienti C .

E. Per ciascuna delle matrici DD^+ e D^+D si dica esplicitamente quali sono i blocchi occ-occ nulli e non nulli. Si dica per ciascuna matrice se è: simmetrica, antisimmetrica, diagonale. Si dica anche se può contenere elementi di segno negativo.

F. Si consideri ora una piccola perturbazione operata da un operatore mono elettronico e si scriva la correzione dell'energia al primo ordine perturbativo della funzione d'onda Ψ , includendo esplicitamente i coefficienti C . Analogamente al precedente punto A, si scriva quali sono le condizioni affinché un prodotto di coefficienti C dia un contributo non nullo a tale correzione.

G. Si dica cosa accade se si esegue il calcolo CIS in una nuova base di orbitali, ottenuti da trasformazioni unitarie che non mescolano gli orbitali occupati con quelli vuoti. In particolare si dica se cambia l'energia e se cambiano i coefficienti C dello stato CIS a più bassa energia, rispetto al calcolo con gli orbitali canonici. Poiché la dimostrazione matematica è molto complessa, si proceda per intuito in analogia col comportamento di altri metodi studiati. Si può anche considerare il caso di un unico orbitale occupato.

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
9.9.2016

[1] Si consideri l'atomo He di cui si vogliono costruire delle funzioni d'onda usando solamente due orbitali: $1s$ e $2s$, che per semplicità possiamo chiamare a e b . Gli stati di interesse hanno un elettrone in a ed uno in b . Come è noto si possono costruire quattro funzioni d'onda che siano autovalori dell'operatore di spin. In questo esercizio si vuole studiare le loro specificità e le loro differenze in relazione alla correlazione di Fermi, che scaturisce dal principio di indistinguibilità delle particelle identiche. In questo contesto la funzione densità a due corpi integrata sullo spin (detta anche probabilità di distribuzione a due corpi)

$$P(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d\sigma_1 \int d\sigma_2 \int dx_3 \dots \int dx_N |\Psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N)|^2 \quad (23)$$

gioca un ruolo importante dal punto di vista interpretativo (notare che $x_i \equiv r_i \sigma_i$).

A. scrivere la funzione d'onda dei quattro stati

B. Scrivere l'espressione della $P(r_1, r_2)$ per i quattro stati e commentarne brevemente le differenze.

C. Scrivere la funzione densità a due corpi nel caso in cui r_2 coincide con r_1 , $P(r_1, r_1)$. Discutere ancora le differenze tra le P che scaturiscono dai quattro diversi stati, nel contesto della correlazione di Fermi.

D. Dato che una possibile espressione degli orbitali idrogenoidi $1s$ e $2s$ (carica 2) è

$$\varphi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{8}{\pi}} e^{-2r} \quad \varphi_{2s}(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} (1-r) e^{-r} \quad (24)$$

trovare la distanza r dal nucleo per cui ciascuna delle quattro P raggiunge il valore massimo.

[2] Applicando il metodo perturbativo RS a due sistemi non interagenti si realizza la separabilità addittiva (size consistency) ordine per ordine. Si considerino adesso tre sistemi non interagenti A , B e C non necessariamente uguali e si verifichi che ciò vale anche in questo caso, almeno fino al secondo ordine nell'energia.

Si consiglia di procedere come segue:

1. Si scriva l'hamiltoniano imperturbato ed il perturbatore $H = H_0 + V$ in termini degli hamiltoniani dei singoli sottosistemi.
2. Sia $|\phi_{0A}\phi_{0B}\phi_{0C}\rangle$ lo stato imperturbato autostato di H_0 .
3. Si scriva lo spazio dei perturbatori in termini di prodotti di funzioni d'onda di A , B e C .
4. Si calcoli l'energia perturbata al primo e secondo ordine e si verifichi la size consistency.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
26.5.2016*

[1] Si consideri la molecola H_2 descritta con base minima, alla distanza di legame doppia rispetto a quella di equilibrio. Se a e b sono le funzioni atomiche $1s$ dei due atomi \mathbf{a} e \mathbf{b} , gli orbitali molecolari $|g\rangle$ e $|u\rangle$ corrispondono a

$$|g\rangle \approx (a + b) / \sqrt{2} \quad |u\rangle \approx (a - b) / \sqrt{2}$$

dove il simbolo \approx indica che gli orbitali non sono perfettamente normalizzati perché si è posto $\langle a|b\rangle \approx 0$. Si supponga che l'atomo \mathbf{a} stia nel punto $R_a = (0, 0, -R)$ e l'atomo \mathbf{b} nel punto $R_b = (0, 0, +R)$ con $R > 0$. La funzione d'onda dello stato fondamentale sia il singolo determinante di Slater $|\Phi_{gg}\rangle = |g\bar{g}\rangle$.

Si applichi adesso un campo elettrico uniforme diretto lungo $-z$, cui corrisponde il potenziale $V = -\lambda z$ con $\lambda > 0$.

A) Si calcoli la funzione d'onda perturbata al primo ordine $|\Phi^{(1)}\rangle$ secondo il metodo Rayleigh-Schrodinger usando l'operatore di Fock come Hamiltoniano imperturbato e selezionando i determinanti che contribuiscono alla perturbazione. A tale scopo si considerino gli elementi di simmetria dei vari stati e degli operatori coinvolti. Per questo scopo è sufficiente considerare la sola operazione di inversione, per cui gli stati e gli operatori possono essere classificati in gerade o ungerade.

B) Si stimi il segno dei coefficienti perturbativi, considerando la direzione del campo elettrico e sviluppando gli orbitali molecolari in termini di orbitali atomici. Nel determinare gli elementi di matrice si può fare l'approssimazione $\langle a|O|b\rangle = 0$, $\langle a|O|a\rangle = O(R_a)$ e $\langle b|O|b\rangle = O(R_b)$ qualunque sia l'operatore O .

C) Si determini la funzione densità dello stato $|\Phi^{(1)}\rangle$ ed in particolare si verifichi che la carica sugli atomi \mathbf{a} e \mathbf{b} cambia, in accordo alla forza esercitata dal campo elettrico sugli elettroni. A questo scopo basta considerare solo il termine o i termini importanti, trascurando quelli che danno luogo alla stessa carica sui due atomi.

D) Dire se funzione d'onda perturbata $\Phi^{(1)}$ è autostato dell'hamiltoniano imperturbato.

E) Si calcoli il momento di dipolo lungo z usando la funzione d'onda perturbata.

[2] Consideriamo la matrice densità ad un corpo di un determinante di Slater a N elettroni. Come è noto la corrispondente matrice densità a due corpi può essere ottenuta dalla prima attraverso un prodotto antisimmetrizzato. La procedura può continuare per cui anche quella a tre corpi può essere ottenuta da quelle a uno e due corpi. Continuando ancora si arriva alla matrice densità a N corpi, che coincide col modulo quadrato della funzione d'onda.

Si conclude che la conoscenza della densità ad un corpo permette di determinare la densità di probabilità per N corpi, che è equivalente alla conoscenza della funzione d'onda. Ovviamente questo non è possibile per funzioni d'onda qualsiasi, dato che la densità ad un corpo non contiene abbastanza informazioni per risalire al modulo quadrato della funzione d'onda.

Sapreste spiegare questo anomalo comportamento ?

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
2.5.2016*

[1] Nei sistemi a molti elettroni, la funzione di coaliscenza $\Omega(r)$ rappresenta la densità di probabilità che due qualsiasi elettroni siano simultaneamente localizzati nel punto r dello spazio tridimensionale. Il suo valore nel punto nello spazio può essere determinato dal valore di aspettazione del seguente operatore a due elettroni

$$\hat{\Omega}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \delta(r_i - r) \delta(r_j - r)$$

$$\Omega(r) = \langle \Psi | \hat{\Omega}(r) | \Psi \rangle$$

dove le variabili r rappresentano una coordinata spaziale e Ψ è la funzione d'onda stazionaria del sistema.

A. Ricavare l'espressione di Ω specializzata per un singolo determinante di Slater Φ . Il risultato è esprimibile come

$$\Omega(r) = \langle \Phi | \hat{\Omega}(r) | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (1 - \delta_{\sigma_i \sigma_j}) |\varphi_i(r)|^2 |\varphi_j(r)|^2$$

N corrisponde al numero di elettroni e al numero di spin orbitali che formano il determinante. σ_i e σ_j indicano rispettivamente la funzione di spin degli spin orbitali φ_i e φ_j . Gli spin orbitali sono scritti come $\varphi_i(r, s) = \varphi_i(r) \sigma_i(s)$

B. Sviluppare l'ultima espressione e ricavare una nuova e più semplice espressione di Ω in funzione delle funzioni densità spaziali $P^\alpha(r) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\varphi_i(r)|^2$ e $P^\beta(r) = \sum_{i=1}^{N_\beta} |\varphi_i(r)|^2$. Discutere molto brevemente il risultato in termini di probabilità, con riferimento al singolo determinante e alla correlazione di Fermi.

C. Una volta determinata questa nuova espressione di Ω esprimere il risultato in termini della densità globale $P = P^\alpha + P^\beta$ e della densità di spin $Q = P^\alpha - P^\beta$.

D. Discutere brevemente il risultato confrontando con la funzione densità a due corpi di un singolo determinante.

E. Scrivere l'espressione in seconda quantizzazione dell'operatore bieletronico che compare nella formula generale, esplicitando gli indici degli orbitali spaziali e delle funzioni di spin.

[2] Usando la normale algebra della seconda quantizzazione, si sviluppino i seguenti commutatori in sequenze di operatori di rango inferiore

$$[S_+ S_- , a_{b\alpha}^+] \quad [S_+ S_- , a_{b\beta}^+]$$

[3] Si consideri il seguente determinante di Slater

$$|\phi\rangle = a_{a\alpha}^+ a_{b\alpha}^+ a_{j\alpha} |0\rangle$$

dove lo stato di riferimento $|0\rangle$ rappresenta un singolo determinante restricted di doppia occupazione. Si dica se $|\phi\rangle$ è autostato degli operatori di spin S^2 e S_z .

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
23.2.2016*

Si vuole studiare l'energia di prima ionizzazione di un sistema neutro a N elettroni (a doppia occupazione). Come è noto, una semplice approssimazione nel contesto del metodo di Hartree-Fock, è costituita dal teorema di Koopmans

$$IP_k = \langle \Phi_k^{N-1} | H | \Phi_k^{N-1} \rangle - \langle \Phi_0^N | H | \Phi_0^N \rangle = E_k^{N-1} - E_0^N = -\varepsilon_k \quad (25)$$

dove Φ_k^{N-1} è il singolo determinante ottenuto eliminando un elettrone dallo spin orbitale φ_k del determinante di Fock Φ_0^N del sistema neutro. Supponiamo, per comodità, che φ_k sia uno dei due spin orbitali di più alta energia (HOMO).

Nel sistema neutro sappiamo che una trasformazione unitaria tra gli orbitali occupati cambia la funzione d'onda solo per un fattore di fase e, perciò, lascia inalterata la matrice densità. Quindi sembra che non ci sia nessuna particolare ragione per usare gli orbitali canonici, che hanno la proprietà di rendere diagonale la matrice dell'operatore di Fock F . Però, come dovete discutere nel seguito di questo esercizio, per quanto riguarda il teorema di Koopmans, ci sono alcune importanti differenze nell'usare orbitali canonici e non. Per chiarezza gli orbitali non canonici ottenuti da una trasformazione unitaria dei canonici, verranno denominati orbitali localizzati. Onde evitare ambiguità, in tutte le domande si fa sempre riferimento agli orbitali del sistema neutro (canonici o localizzati).

1. Determinare l'espressione degli elementi di matrice dell'operatore di Fock del sistema cationico \tilde{F} in funzione di quelli dell'operatore F del sistema neutro nella base mono-elettronica: $\tilde{F}_{pq} = F_{pq} + \dots$. Fornire una breve interpretazione del risultato. Dire anche se è sempre vero che $\tilde{F}_{pq} \neq F_{pq}$ o se per particolari coppie pq si realizza $\tilde{F}_{pq} = F_{pq}$. In caso affermativo interpretare la risposta. Quindi scrivere se tale operatore (del catione) è diagonale oppure no nella base degli orbitali canonici e localizzati del sistema neutro.

2. Determinare il valore medio (che è una energia) dell'operatore di Fock molecolare nel sistema neutro

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0^N | F | \Phi_0^N \rangle \quad (26)$$

e nel sistema cationico

$$E_k^{(0)} = \langle \Phi_k^{N-1} | \tilde{F} | \Phi_k^{N-1} \rangle \quad (27)$$

Dire anche se queste due energie sono invarianti rispetto al cambio di base dagli orbitali canonici ai localizzati.

3. Determinare la matrice Hamiltoniana nella base dei singoli determinanti a $N-1$ elettroni $|\Phi_j^{N-1}\rangle = a_j |\Phi_0^N\rangle$, $j=1\dots N$, usando sia gli orbitali canonici che quelli localizzati. Commentare brevemente i risultati e discutere le implicazioni sul teorema di Koopmans.

4. Si può anche affrontare lo studio critico del teorema di Koopmans da un punto di vista variazionale. Dato che l'energia dello ione è

$$E_k^{N-1} = E_0^N - \varepsilon_k \quad (28)$$

e che E_0^N è invariante per trasformazioni unitarie tra gli spin orbitali occupati, la condizione di minimo di E_k^{N-1} si realizza quando ε_k raggiunge il suo massimo valore possibile, compatibile con una trasformazione tra i soli orbitali occupati. Dimostrare che questa condizione si realizza per gli orbitali canonici. A tal fine è sufficiente considerare una porzione della matrice di Fock 2x2 tra gli spin orbitali k e i ($i < k$) per gli orbitali localizzati

$$\begin{vmatrix} F_{kk} & F_{ki} \\ F_{ik} & F_{ii} \end{vmatrix}$$

e valutare cosa accade a F_{kk} ($F_{kk} > F_{ii}$) diagonalizzando la matrice hermitiana qui sopra. Il risultato potrà poi essere esteso agli altri spin orbitali più interni.

Discutere quindi dal punto di vista variazionale, la legittimità del teorema di Koopmans quando si usano gli orbitali canonici, ma non quando si usano orbitali localizzati.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
26.3.2015*

[1] Nella la teoria perturbativa Rayleigh-Schrödinger lo hamiltoniano si partiziona in due termini $H = H_0 + V$ e si suppone di conoscere lo spettro completo delle autofunzioni di H_0 . Le prime energie di perturbazione riferite allo stato di interesse $|J\rangle$ sono

$$E_J^{(0)} = \langle J^{(0)} | H_0 | J^{(0)} \rangle \quad E_J^{(1)} = \langle J^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle \quad E_J^{(2)} = \sum_{K \neq J} \frac{|\langle J^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle|^2}{E_J^{(0)} - E_K^{(0)}}$$

Si faccia adesso una partizione un poco diversa dalla precedente

$$H = (H_0 + \Delta) + (V - \Delta)$$

dove Δ è una costante e lo hamiltoniano imperturbato è adesso $H_0 + \Delta$. Per esempio Δ può essere scelta in modo da rendere nulla la correzione dell'energia al primo ordine. Comunque, qualunque sia il valore della costante Δ , si possono rideterminare le correzioni energetiche ai vari ordini. Per evitare confusioni si chiamino le nuove correzioni in modo diverso

$$W_J^{(0)} = \langle J^{(0)} | H_0 + \Delta | J^{(0)} \rangle \quad W_J^{(1)} = \langle J^{(0)} | V - \Delta | J^{(0)} \rangle \quad W_J^{(2)} = \dots$$

e così via per tutti gli altri ordini di perturbazione.

1. Si consideri l'energia corretta fino al secondo ordine perturbativo e si dica se $W_J^{(2)} = E_J^{(2)}$ giustificando la risposta.
2. Si risponda alla stessa domanda per l'energia corretta al terzo ordine. È vero o falso che $W_J^{(3)} = E_J^{(3)}$?
3. Si risponda ancora per le correzioni al primo e secondo ordine della funzione d'onda $|J^{(1)}\rangle$ e $|J^{(2)}\rangle$.

[2] Si consideri una funzione d'onda del tipo Complete Active Space (CAS). Come di consueto gli orbitali sono divisi in inattivi (i, j, k, \dots), attivi (μ, ν, σ, \dots) ed esterni (a, b, c, \dots). Si ricorda che la funzione d'onda CAS può essere scritta come

$$\Psi_{CAS} = \left(\prod_i^{I/2} a_{i\alpha}^+ a_{i\beta}^+ \right) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \dots \sum_{\sigma} C_{\mu, \nu, \dots, \sigma} a_{\mu}^+ a_{\nu}^+ \dots a_{\sigma}^+ |-\rangle$$

dove il numero di sommatorie è uguale al numero di elettroni attivi e gli indici μ, ν, σ corrono sugli orbitali attivi. La produttoria invece corre sugli orbitali inattivi. Si immagini di avere eseguito un calcolo MCSCF per cui sia gli orbitali che i coefficienti C sono ottimizzati in senso variazionale.

Si considerino i sei blocchi della matrice densità di Ψ_{CAS} tra le classi di orbitali: I-I, I-A, A-A, I-E, A-E, E-E dove I=inattivi, A=attivi e E=esterni e si dica di ciascuno se è nullo, diagonale o con elementi in e fuori diagonale.

Si dica se la risposta precedente viene confermata oppure cambia, nel caso in cui gli orbitali ed i coefficienti C non siano ottimizzati.

[3] Una possibile espressione dell'operatore di Fock è

$$F(x) = h(x) + \int dx' \frac{\rho(x', x')}{|r - r'|} - \int dx' \frac{\rho(x, x')}{|r - r'|} P(x', x)$$

dove h è l'hamiltoniano monoelettronico, ρ è una generica matrice densità ridotta ad un corpo e $P(x', x)$ scambia le coordinate x e x' , cioè $P(x', x)f(x) = f(x')$. Si proietti l'operatore in una base di spin orbitali ortonormali e si determini $F_{pq} = \langle \varphi_p | F | \varphi_q \rangle$ in funzione della matrice densità D proiettata

$$\rho(x, x') = \sum_{rs} D_{rs} \varphi_r(x) \varphi_s^*(x')$$

e degli opportuni elementi di matrice dell'hamiltoniano. Si determini anche F_{pq} per tutti i possibili spin di φ_p e φ_q utilizzando separatamente la $\rho^{\alpha\alpha}$ e la $\rho^{\beta\beta}$ espresse mediante le matrici densità proiettate $D_{rs}^{\alpha\alpha}$ e $D_{rs}^{\beta\beta}$.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
20.3.2014*

[1] Il più usato metodo perturbativo è il Moeller-Plesset al secondo ordine detto MP2. L'Hamiltoniano imperturbato è

$$H_0^{MP} = \sum_r \epsilon_r a_r^+ a_r$$

dove $\epsilon_r = \langle \varphi_r | \hat{F} | \varphi_r \rangle$ con \hat{F} = operatore di Fock e φ_r = orbitali canonici di Hartree-Fock. In un altro schema perturbativo proposto da Epstein e Nesbet (EN) l'Hamiltoniano imperturbato è invece

$$H_0^{EN} = \sum_r \mathbf{h}_{rr} a_r^+ a_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \langle rs || rs \rangle a_r^+ a_s^+ a_s a_r$$

in cui in cui $\mathbf{h}_{rr} = \langle \varphi_r | \hat{T} + \hat{V} | \varphi_r \rangle$ e $\langle rs || rs \rangle = \langle rs | rs \rangle - \langle rs | sr \rangle$ nella notazione di Dirac. Si consideri di lavorare ancora nello spazio degli orbitali canonici e con il determinante di Hartree-Fock $|0\rangle$ che contiene $N/2$ orbitali doppiamente occupati come nel caso restricted. Si imposti il metodo perturbativo usando il metodo EN fino al secondo ordine per l'energia (metodo EN2), ed in particolare si risponda alle seguenti domande.

1) Si dica se H_0^{EN} è diagonale oppure no nella base dei determinanti di Slater a N elettroni. Si può dimostrarlo in termini generali, tuttavia se non ci si riesce, si facciano degli esempi usando lo stato di riferimento $|0\rangle$ e qualche determinante singolarmente eccitato, ipotizzando che i risultati siano estendibili a tutti i determinanti nello spazio di Hilbert a N elettroni.

2) Nel rispondere al punto 1) si determinino le energie imperturbate $\langle \Phi_K | H_0^{EN} | \Phi_K \rangle$ e si discutano brevemente confrontandole sia con le energie imperturbate MP $\langle \Phi_K | H_0^{MP} | \Phi_K \rangle$ che con le energie esatte dei determinanti $\langle \Phi_K | H | \Phi_K \rangle$. Come sopra, se risulta troppo difficile rispondere in termini generali, si risponda per il determinante $|0\rangle$, per una singola eccitazione e per una doppia eccitazione.

3) Si dica quali tra le singole, doppie e triple eccitazioni contribuiscono alla energia di perturbazione dello stato $|0\rangle$.

4) Si dica quali sono le differenze formali del metodo EN2 rispetto al metodo MP2.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
10.3.2014*

[1] Si consideri una funzione d'onda CIS espansa secondo la normalizzazione intermedia

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_{ia} C_i^a |a_a^+ a_i \Phi\rangle$$

in cui $|\Phi\rangle$ è un singolo determinante di Slater a N elettroni, che NON coincide col miglior singolo determinante di Hartree-Fock.

1. scrivere l'espressione generale dell'elemento $k, l \leq N$ della matrice densità che scaturisce dalla funzione d'onda CIS (k, l sono indici di spin orbitali occupati in $|\Phi\rangle$)

$$\rho_{kl} = \langle \Psi | a_l^+ a_k | \Psi \rangle$$

2. si faccia lo stesso per l'elemento $c, d > N$ (corrispondenti ad orbitali vuoti in $|\Phi\rangle$).

3. Si calcoli la traccia della matrice densità e si verifichi il suo legame con la normalizzazione della funzione d'onda CIS.

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
17.1.2014

[1] Si consideri un singolo determinante di Slater costruito con tre spin orbitali ortogonali φ_a , φ_b e φ_c , e si calcoli la funzione densità ad un corpo. Si consideri adesso il semplice prodotto $\Psi = \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3)$ e se calcoli ancora la funzione densità $\rho(1)$, $\rho(2)$ e $\rho(3)$ (i numeri 1, 2 e 3 indicano le coordinate spin spaziali degli elettroni). Si discutano brevemente i risultati alla luce del principio di indistinguibilità delle particelle identiche.

[2] Si scriva l'energia dei singoli determinanti

$$\begin{aligned} |A\rangle &= [core] a_{a\alpha}^+ a_{a\beta}^+ a_{b\alpha}^+ |-\rangle \\ |B\rangle &= [core] a_{a\alpha}^+ a_{b\alpha}^+ a_{b\beta}^+ |-\rangle \end{aligned}$$

con $[core] = \prod_{i=1}^N a_{i\alpha}^+ a_{i\beta}^+ |-\rangle$ e si calcoli l'elemento di matrice hamiltoniana $\langle A | H | B \rangle$.

[3] Si consideri una partizione perturbativa di questo tipo

$$H = H_0 + \lambda V + \lambda^2 W$$

che accade nel caso di perturbazioni magnetiche. Al solito λ è il parametro di perturbazione che va posto uguale all'unità alla fine del calcolo. Calcolare le correzioni perturbative fino al terzo ordine dell'energia secondo il metodo Rayleigh-Schroedinger.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica
1.7.2013*

Nel metodo Coupled Cluster (CC) l'energia viene scritta

$$E = \langle \phi | H | e^T \phi \rangle$$

dove $|\phi\rangle$ è un singolo determinante di Slater, non necessariamente quello di Hartree-Fock. Nonostante questa espressione non abbia la forma di un valore medio, essa può essere posta nella forma della tipica espressione dei valori medi di operatori mono- + bi-elettronici usando le matrici densità ridotte ad un corpo D_{sr} e a due corpi D_{rstu} ...

$$E = \sum_{rs} h_{rs} D_{sr} + \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs | tu \rangle D_{tu,rs}$$

Si adoperi una espansione in clusters fino alle doppie eccitazioni (CCSD) per cui $T = T_1 + T_2$.

Si dimostri se la matrice ad un corpo è simmetrica.

Si consiglia di usare il formalismo della seconda quantizzazione ed in particolare degli operatori normali.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica (prova 2 in itinere)
10.2.2012*

[1] Si ricavi l'espressione della energia MP2 espressa con sommatorie sugli orbitali spaziali per un caso di guscio chiuso (i, j occupati, a, b vuoti)

$$E = - \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{\langle ij|ab \rangle (2 \langle ij|ab \rangle - \langle ij|ba \rangle)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

partendo dalla corrispondente espressione contenente sommatorie sugli spin orbitali.

[2] Si considerino due molecole non interagenti identiche (X e Y). Nel tentativo di verificare che il metodo HF+MP2 è size consistent, si esegue un calcolo sulle due molecole poste a distanza molto grande, praticamente infinita. Nonostante non vi sia interazione tra le molecole, nel calcolo HF può accadere che gli orbitali ottenuti non sono localizzati su X o su Y , ma possono essere delocalizzati su entrambe le molecole in modo imprevedibile a causa della degenerazione.

Si consideri per semplicità che tutti gli orbitali canonici siano localizzati o su X o su Y , eccetto una coppia di orbitali doppiamente occupati φ_5 e φ_6 che sono distribuiti su entrambe le molecole. Questi orbitali sono collegati ai corrispondenti orbitali localizzati ϕ_x e ϕ_y da una trasformazione unitaria.

Si dimostri che l'energia risultante dal metodo HF non è modificata da questo mescolamento (non è qui necessario scrivere formule).

Si dimostri nei dettagli che il calcolo MP2 non risulta modificato dalla delocalizzazione dei due orbitali occupati, ovvero si può eseguire la sommatoria includendo gli orbitali localizzati oppure quelli delocalizzati, ottenendo lo stesso risultato. Si consideri che le molecole X e Y sono entrambe a guscio chiuso e si consiglia di ragionare con la energia MP2 scritta come sommatoria sugli orbitali spaziali (esercizio precedente)

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica (prova 1 in itinere)
24.6.2011*

[1] Si consideri un sistema composto da $2N$ elettroni posti in N orbitali doppiamente occupati. Questi N orbitali soddisfano le equazioni di Hartree-Fock riferite al singolo determinante Φ composto dai $2N$ elettroni

$$F_c |\varphi_j\rangle = \varepsilon_j |\varphi_j\rangle \quad \text{con} \quad F_c = h + \sum_{m=1}^N (2J_m - K_m)$$

Come è noto ciascun elettrone 'sente' la repulsione coulombiana di $2N - 1$ elettroni e di scambio con $N - 1$ elettroni, dato che ogni autointerazione è assente.

Si consideri adesso un determinante di Slater Ψ di $2N + 3$ elettroni formato dagli N orbitali doppiamente occupati di cui sopra, con l'aggiunta di tre nuovi orbitali esterni singolarmente occupati. In seconda quantizzazione

$$\Psi = a_{a\alpha}^+ a_{b\alpha}^+ a_{c\alpha}^+ |\Phi\rangle$$

Si ricavino dalle equazioni per determinare i migliori orbitali (in senso variazionale) φ_a , φ_b , e φ_c considerando 'gelati' gli N orbitali di più bassa energia determinati precedentemente. Si sviluppino le equazioni proiettando il problema in una base atomica ortonormale e si arrivi ad una equazione matriciale. In tutto il procedimento si faccia uso degli opportuni operatori di proiezione.

Si dica infine se queste soluzioni coincidono con quelle ottenute con il metodo Hartree-Fock-Restricted-Open applicato sul sistema di $2N + 3$ elettroni.

[2] Si consideri il primo teorema di Hohenberg-Kohn (HK-1) applicato non alla esatta funzione d'onda di più bassa energia, ma ad una ristretta classe di funzioni d'onda approssimate. In particolare si consideri la classe dei singoli determinanti di Slater ottenuti con il metodo Hartree-Fock e si imposti il seguente ragionamento.

Supponiamo di avere due diversi potenziali esterni v_1 e v_2 che danno luogo a stati di Hartree-Fock Ψ_1 e Ψ_2 rispettivamente. Facciamo ora l'ipotesi che Ψ_1 e Ψ_2 diano luogo alla stessa densità ρ_{HF} . Si vada avanti con i ragionamenti e si cerchi di dimostrare se si possono trarre le stesse conclusioni di HK-1 ma riferite ai singoli determinanti ottenuti col metodo di Hartree-Fock, oppure se la restrizione della classe di funzioni d'onda impedisce di trarre conclusioni significative. In altre parole si cerchi di dimostrare se il teorema HK-1 vale per le soluzioni di Hartree-Fock oltreché per le soluzioni esatte.

Nel caso affermativo (vale HK-1 per ρ_{HF}) si dica se deve esistere un funzionale di ρ_{HF} che dia luogo alla energia di Hartree-Fock e se deve esistere un funzionale di ρ_{HF} che dia luogo alla esatta energia.

Nel caso negativo (non vale HK-1 per ρ_{HF}) spiegare le ragioni per cui questa restrizione sulla densità rende inapplicabile il teorema di HK-1

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica I
15.2.2011

Si consideri un calcolo Hartree-Fock per un sistema di N elettroni, proiettato su una base finita di funzioni di base atomiche di dimensioni M con $M > N$. Siano φ_i ($i = 1 \dots N$) gli orbitali canonici occupati nel singolo determinante e χ_a ($a = 1 \dots M$) le funzioni di base atomiche. In generale queste ultime non saranno ortogonali tra di loro, in questo caso supponiamo però di averle ortonormalizzate per cui entrambe le basi sono ortonormali. Gli orbitali canonici sono espansi nella base atomica (tutte le quantità sono reali)

$$\varphi_i = \sum_{a=1}^M \mathbf{C}_{ai} \chi_a$$

Nello svolgimento si raccomanda di usare gli indici $a, b, c, d \dots$ per la base atomica e $i, j, k, l \dots$ per la base molecolare.

- 1) Dimostrare che la la matrice densità nella base atomica \mathbf{R} si può scrivere come $\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{C}^+$, dove \mathbf{C} è la matrice dei coefficienti degli N spin orbitali occupati, e contiene perciò M righe e N colonne. Si cerchi di dimostrare se \mathbf{R} contiene elementi fuori diagonale.
- 2) Si dica se la matrice di Fock nella base atomica \mathbf{F} è diagonale e se gli elementi diagonali hanno un qualche significato fisico analogo al teorema di Koopman.
- 3) Dimostrare che \mathbf{F} (ancora nella base atomica) commuta con \mathbf{R} , cioè $[\mathbf{F}, \mathbf{R}] = 0$.
- 4) Si dica se nel caso in cui \mathbf{F} sia la matrice di Kohn-Sham e \mathbf{C} i coefficienti degli orbitali ausiliari che soddisfano le equazioni di Kohn-Sham, vale ancora $[\mathbf{F}, \mathbf{R}] = 0$, giustificando e/o dimostrando la risposta.
- 5) Si scriva l'espressione della matrice \mathbf{J} (repulsione elettronica classica) nella base atomica $\mathbf{J}_{ab} = \langle a | \hat{J} | b \rangle$, in funzione della matrice \mathbf{R} e degli integrali bielettronici nella base atomica.
- 6) Se \mathbf{S} è una matrice densità che scaturisce per esempio da un sottoinsieme di orbitali occupati, si dimostri che $Tr \{ \mathbf{J}(\mathbf{R}) \mathbf{S} \} = Tr \{ \mathbf{J}(\mathbf{S}) \mathbf{R} \}$ dove $\mathbf{J}(\mathbf{R})$ esprime la dipendenza della matrice \mathbf{J} dalla matrice \mathbf{R} . Il simbolo Tr significa traccia della matrice. Si cerchi di interpretare il risultato da un punto di vista fisico.
- 7) Si cerchi di dimostrare il punto 3) $[\mathbf{F}, \mathbf{R}] = 0$ nel caso in cui la base atomica non è ortogonale, per cui vale $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \mathbf{S}_{ab}$ con \mathbf{S} positiva definita. (domanda facoltativa da fare solo se tutte le risposte precedenti sono state date)

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica II
12.11.2010*

Nel metodo della Interazione di Configurazioni (CI) la funzione d'onda può essere scritta nella convenzione della normalizzazione intermedia

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_s^{\text{singole}} C_s \Phi_s + \sum_d^{\text{doppie}} C_d \Phi_d + \sum_t^{\text{triple}} C_t \Phi_t + \dots$$

in cui le sommatorie sono scritte distintamente per singole, doppie ... sostituzioni rispetto al riferimento Φ_0 , che è un determinante di Slater di doppia occupazione. Si consideri il caso in cui Φ_0 non è il determinante di Hartree-Fock ($|\Phi_0\rangle \neq |HF\rangle$), ma è costruito con i primi $2N$ orbitali, simili ma non identici agli orbitali canonici di Hartree-Fock. Si definisce $E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$.

- 1 Si scriva l'energia di correlazione $E - E_0$ nella forma $\langle \Phi_0 | \text{operatore} | \Psi \rangle$
- 2 Si scriva l'energia di correlazione nella forma tipica del valor medio di un operatore e si dimostri che il risultato è identico a quello del punto 1.
- 3 Si dica per i due casi $|\Phi_0\rangle = |HF\rangle$ e $|\Phi_0\rangle \neq |HF\rangle$ quale tra le energie di correlazione è più grande (in valore assoluto) nel caso l'espansione sia completa (Full CI).
- 4 Si scriva esplicitamente la norma della Ψ nella normalizzazione intermedia per questo caso ($|\Phi_0\rangle \neq |HF\rangle$) e si dica se, nel caso ($|\Phi_0\rangle = |HF\rangle$) i coefficienti delle singole eccitazioni possono essere omissi.
- 5 Si scriva l'espressione della matrice densità ad un corpo, si usi l'espansione sopra e si eliminino tutti i termini risultanti che danno contributo nullo.

Si consideri adesso un sistema composto da due sottosistemi indipendenti A e B , ciascuno dei quali è lo stesso trattato sopra.

- 6 Sfruttando la separabilità moltiplicativa della funzione d'onda, si scriva la formula ed il risultato della norma della funzione d'onda nella normalizzazione intermedia. Si confronti tale risultato col caso del monomero (punto 3)
- 7 eseguire di nuovo il punto precedente (punto 4) nel caso di tre sistemi non interagenti. Generalizzare ad un numero arbitrario n di sottosistemi non interagenti.
- 8 In due (o più) sistemi non interagenti le proprietà di ciascun sottosistema non dovrebbero venire influenzate dalla presenza degli altri sottosistemi. Si determini l'espressione del momento di dipolo dello stato fondamentale Ψ_{A0} del sottosistema A nel sistema $A + B$ e si verifichi che la presenza di B è ininfluente. Lo stesso si dimostri per il momento di dipolo di transizione tra Ψ_{A0} ed il primo stato eccitato Ψ_{A1} .

9 Scrivendo separatamente l'espansione in determinanti per ciascun sottosistema

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \Phi_{A0} + \sum_s^{\text{singole}} C_s \Phi_{As} + \sum_d^{\text{doppie}} C_d \Phi_{Ad} + \sum_t^{\text{triple}} C_t \Phi_{At} + \dots \\ \Psi_B &= \Phi_{B0} + \sum_s^{\text{singole}} C_s \Phi_{Bs} + \sum_d^{\text{doppie}} C_d \Phi_{Bd} + \sum_t^{\text{triple}} C_t \Phi_{Bt} + \dots\end{aligned}$$

si esegua esplicitamente il prodotto $\Psi_A \Psi_B$ e si scrivano tutte le possibilità per i coefficienti delle triple eccitazioni della funzione d'onda del sistema complessivo $A + B$.

Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame di Chimica Teorica I
24.9.2010

[1] Si consideri il singolo determinante di doppia occupazione Ψ di un dato sistema ottenuto dal metodo di Hartree-Fock e sia $|\varphi\rangle = |\varphi_1\varphi_2\dots\rangle$ il vettore riga contenente tutti gli orbitali canonici di cui i primi N sono occupati e sono usati per costruire Ψ . Si esegua adesso una trasformazione unitaria tra gli orbitali occupati con la matrice U i cui elementi sono nulli in corrispondenza di spin orbitali con diverso spin. Si esegua una analoga trasformazione tra gli orbitali vuoti con la matrice V . Si ottiene quindi un nuovo set di orbitali

$$|\phi\rangle = |\varphi\rangle T \quad T = \begin{matrix} U & 0 \\ 0 & V \end{matrix}$$

dove $|\phi\rangle = |\phi_1\phi_2\dots\rangle$ sono i nuovi orbitali da cui si può costruire un nuovo singolo determinante Φ .

Considerando la trasformazione sopra descritta dire se le seguenti affermazioni, che mettono a confronto lo stato Φ con lo stato Ψ , sono vere o false. Ogni risposta deve essere adeguatamente giustificata e/o dimostrata.

1. l'hamiltoniano H del sistema è rimasto inalterato
2. l'operatore di Fock F è rimasto inalterato
3. il valor di attesa di un generico operatore mono-elettronico è rimasto inalterato
4. l'analisi di popolazione di Mulliken fornisce le stesse cariche atomiche
5. l'energia totale è rimasta inalterata
6. la matrice di Fock $\langle\phi_j|F|\phi_k\rangle$ è diagonale nel sottospazio degli orbitali occupati
7. la matrice di Fock $\langle\phi_\mu|F|\phi_\nu\rangle$ è diagonale nel sottospazio degli orbitali vuoti
8. vale ancora il teorema di Brillouin $\langle\Phi_0|H|\Phi_j^\mu\rangle = \langle\phi_j|F|\phi_\mu\rangle = 0$ ($\phi_j =$ spin orbitale occupato, $\phi_\mu =$ spin orbitale vuoto)
9. il teorema di Koopman per gli orbitali occupati $E_j^{N-1} = E^N - \varepsilon_j$ fornisce le stesse energie di ionizzazione.

[1] Usando come stato di riferimento il singolo determinante di Hartree-Fock, si consideri il metodo perturbativo MP2 e CID (Interazione di configurazioni di doppie eccitazioni). Si discutano molto brevemente i due metodi cercando di farne un confronto critico.

1. Consideriamo adesso le differenze tra i due metodi per quanto concerne il calcolo del valor medio di osservabili mono-elettronici per lo stato fondamentale. A tal scopo si scriva la matrice densità così come scaturisce dal metodo MP2. Si suggerisce la seguente procedura che usa il formalismo della seconda quantizzazione.

$$\rho_{ij} = \langle \Psi | a_j^+ a_i | \Psi \rangle \quad (29)$$

$$= \langle \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} | a_j^+ a_i | \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} \rangle \quad (30)$$

e così continuando si scriva la matrice densità all'ordine zero ed uno, usando l'espressione della $\Psi^{(1)}$ in funzione delle ampiezze perturbative. Si scriva la analoga espressione per il metodo CID.

2. Si discutano le differenze tra il metodo MP2 e CID per quanto riguarda la matrice densità ad un corpo, ed in particolare si confrontino entrambi col metodo HF.
3. Si ripeta lo stesso confronto, ma applicato stavolta al valor medio operatori a due elettroni.
4. Si discutano adesso le differenze principali, sempre per quanto riguarda il valor medio di operatori mono-elettronici per lo stato fondamentale, tra il metodo CIS, CID e CISD.

[2] Si consideri il metodo perturbativo standard di Rayleigh-Schroedinger applicato ad un set di stati $\Phi_K = \Psi_K^{(1)}$ in cui la matrice dell'hamiltoniano imperturbato H_0 per i primi stati (ordinati per energia crescente) è la seguente

$$\begin{bmatrix} E_0^{(0)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} & H_{12} & H_{13} \\ 0 & H_{21} & E_2^{(0)} & H_{23} \\ 0 & H_{31} & H_{32} & E_3^{(0)} \end{bmatrix}$$

e prosegue nello stesso modo per tutti gli altri stati imperturbati. Questa base di stati Φ_K costituisce una base ortonormale. Dire quanti e quali sono gli autostati di H_0 . Sviluppare in questo contesto le equazioni perturbative per le correzioni al primo ordine dell'energia $E_0^{(1)}$ e della funzione d'onda $\Psi_0^{(1)}$.

[1] Sia $|\Phi_0\rangle$ un singolo determinante di Slater di doppia occupazione costruito con N spin orbitali reali φ_j . Si consideri una configurazione elettronica di spin singoletto, singolarmente eccitata rispetto a $|\Phi_0\rangle$ in cui un elettrone è promosso dall'orbitale φ_j all'orbitale φ_μ . In seconda quantizzazione essa si può esprimere nel seguente modo

$$|{}^1\Phi_j^\mu\rangle = (\text{combinazione di operatori di creaz. e distr.}) |\Phi_0\rangle \quad (31)$$

Si scriva la giusta combinazione di operatori nella espressione sopra e si verifichi che il risultante $|{}^1\Phi_j^\mu\rangle$ sia autostato dell'operatore di spin S^2 .

Si calcoli la matrice densità di transizione tra lo stato di riferimento $|\Phi_0\rangle$ e la configurazione elettronica $|{}^1\Phi_j^\mu\rangle$

$$\rho_{pr} = \langle \Phi_0 | a_r^+ a_p | {}^1\Phi_j^\mu \rangle \quad (32)$$

Si calcoli infine l'elemento di matrice dell'hamiltoniano tra due stati di singoletto di singola eccitazione

$$\langle {}^1\Phi_k^\nu | H | {}^1\Phi_j^\mu \rangle \quad (33)$$

in cui si supponga che $j \neq k$ e $\mu \neq \nu$.

[2] Un funzionale GGA (Generalized Gradient Approximation) di scambio-correlazione $E_{xc}[\rho, \nabla\rho]$ abbia la seguente espressione

$$E_{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int dr \rho(r) \varepsilon(r, \rho, \nabla\rho) \quad (34)$$

dove ρ è la funzione densità ad un corpo ed il funzionale dipende anche dal gradiente della densità

$$\nabla\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial x}, \frac{\partial\rho}{\partial y}, \frac{\partial\rho}{\partial z} \right) = (\rho_x, \rho_y, \rho_z) \quad (35)$$

che è ovviamente un vettore. La densità di energia è data da

$$\varepsilon(r, \rho, \nabla\rho) = (e^{-\alpha r} - 1) \nabla\rho \cdot \nabla\rho + e^{-\beta r} \frac{a}{b + \rho} \quad (36)$$

dove α, β, a, b sono delle costanti e $dr \equiv dx dy dz$. Notare che in questa notazione $r \equiv (x, y, z)$ mentre che $|r| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Si calcoli il corrispondente potenziale effettuando la derivata funzionale rispetto alla densità. Qualora il calcolo appaia troppo difficile da effettuarsi in tre dimensioni, si può lavorare in una dimensione considerando r non un vettore, ma una variabile scalare. In questo caso $\nabla\rho \rightarrow d\rho/dr = \rho'$ e $\nabla^2\rho \rightarrow d^2\rho/dr^2 = \rho''$.

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica
esame scritto di Chimica Teorica II
9.2.2010*

[1] Si consideri un sistema sottoposto ad una doppia perturbazione, in cui l'hamiltoniano è scritto come

$$H = H_0 + \lambda V + \gamma W \quad (37)$$

dove H_0 è l'hamiltoniano imperturbato, mentre V e W sono due perturbazioni modulate dai rispettivi parametri di perturbazione λ e γ , che dovranno essere posti uguali ad 1 alla fine dello sviluppo delle formue perturbative. Si supponga di conoscere tutti gli autostati di H_0

$$H_0 |\phi_K\rangle = E_K^{(0)} |\phi_K\rangle \quad \text{con } \langle \phi_K | \phi_K \rangle = 1 \quad (38)$$

e si vogliano studiare gli effetti delle due perturbazioni sullo stato ϕ_0 . Per semplificare la notazione possiamo nominare $\Psi^{(00)} \equiv \phi_0$. Cerchiamo quindi di risolvere l'equazione

$$(H_0 + V + W) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (39)$$

per via perturbativa. Nel presente caso di una doppia perturbazione, le espansioni della funzione d'onda e dell'energia in termini della "forza" delle due perturbazioni sono rispettivamente

$$\Psi = \Psi^{(00)} + \lambda \Psi^{(10)} + \gamma \Psi^{(01)} + \dots \quad (40)$$

$$E = E^{(00)} + \lambda E^{(10)} + \gamma E^{(01)} + \lambda^2 E^{(20)} + \gamma^2 E^{(02)} + \lambda \gamma E^{(11)} + \dots \quad (41)$$

Come si noterà sono necessari due indici di perturbazione per ciascun termine; ad esempio il termine $E^{(21)}$ sta ad indicare il contributo energetico al secondo ordine rispetto a V ed al primo ordine rispetto a W .

Come usuale definiamo adesso un operatore di proiezione

$$Q = \sum_{K=1}^{\infty} |\phi_K\rangle \langle \phi_K| \quad (42)$$

dove la somma esclude $\Psi^{(00)} \equiv \phi_0$. Imponendo che le correzioni perturbative alla funzione d'onda siano ortogonali allo stato di riferimento imperturbato $\Psi^{(00)}$, valgono le relazioni

$$Q |\Psi^{(00)}\rangle = 0 \quad Q |\Psi^{(nm)}\rangle = |\Psi^{(nm)}\rangle \quad \text{per } m + n > 0 \quad (43)$$

che risultano molto importanti nello sviluppo delle equazioni formali. Le equazioni perturbative si ricavano imponendo che per ogni $\lambda^n \gamma^m$ l'equazione di Schroedinger completa risulti soddisfatta.

1) Si sviluppi l'equazione perturbativa $(H_0 + \lambda V + \gamma W) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$ usando le espansioni sopra per Ψ ed E , e si ricavi l'espressione della correzione all'energia al primo ordine $E^{(1)} = E^{(10)} + E^{(01)}$.

2) Si trovi l'espressione della correzione alla funzione d'onda al primo ordine $\Psi^{(1)} = \Psi^{(10)} + \Psi^{(01)}$

3) Si trovi infine l'espressione della correzione all'energia al secondo ordine $E^{(2)} = E^{(20)} + E^{(02)} + E^{(11)}$

4) Si discutano brevemente tutte le espressioni ricavate, anche confrontando con la normale teoria perturbativa con un solo perturbatore.

5) Si applichino adesso le espressioni trovate al caso di un trattamento perturbativo Moeller-Plesset in cui la molecola è sottoposta ad una perturbazione esterna definita da un operatore monoelettronico. Sia quindi $V = H - F$ (con F = operatore di Fock) mentre W sia un generico operatore monoelettronico hermitiano. Lo stato di interesse $\Psi^{(00)}$ sia il singolo determinante di Hartree-Fock. Si discuta con particolare attenzione del contributo a $E^{(2)}$, dei determinanti di Slater corrispondenti a singole, doppie e triple eccitazioni rispetto al determinate di Fock.

6) Se la perturbazione W corrisponde al potenziale di un campo elettrico costante, la polarizzabilità può essere definita come

$$\alpha_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \right)_{\lambda=0, \gamma=0} \quad (44)$$

Usando l'espansione generale dell'energia (scritta sopra) dire quali termini perturbativi contribuiscono alla polarizzabilità, e se essa contiene gli effetti della correlazione elettronica. Si definisce adesso la polarizzabilità come

$$\alpha_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \right)_{\lambda=1, \gamma=0} \quad (45)$$

Scrivere quali termini energetici $E^{(nm)}$ contribuiscono ad α_1 e se la correlazione elettronica è inclusa.