

# Size Consistency e SCF Multi Configurazionale

appunti per l'esame di Chimica Teorica, corso di Laurea in Chimica  
ivo cacelli - ultima revisione: nov 2014

## 1 Separabilità

### 1.1 Sistemi non interagenti

Consideriamo il caso di due molecole  $a$  e  $b$  poste a distanza infinita l'una dall'altra. Ciascuna delle molecole verrà chiamata sottosistema (o sistema indipendente), mentre l'insieme delle due molecole verrà chiamato sistema. L'intuizione fisica ci porta a supporre che la loro energia sia completamente separabile, ovvero scrivibile come la somma delle energie dei singoli sottosistemi

$$E_{ab} = E_a + E_b \quad (1)$$

in cui  $E_a$  ed  $E_b$  sono le energie dei due sottosistemi in un qualunque stato. Dal punto di vista fisico, questo significa che i due sottosistemi sono totalmente indipendenti l'uno dall'altro, cioè non interagiscono in alcun modo fra di loro e si comportano ciascuno come se l'altro non esistesse. Ognuno di essi è perciò un sistema isolato. Detto in modo fisicamente più pertinente, lo stato di un sottosistema e la sua evoluzione nel tempo non dipendono dallo stato quantico dell'altro sottosistema. Quindi deve essere possibile risolvere separatamente i problemi ad autovalori per i sistemi indipendenti

$$H_a(1, \dots, N_a) \Psi_a(1, \dots, N_a) = E_a \Psi_a(1, \dots, N_a) \quad (2)$$

$$H_b(N_a + 1, \dots, N_a + N_b) \Psi_b(N_a + 1, \dots, N_a + N_b) = E_b \Psi_b(N_a + 1, \dots, N_a + N_b) \quad (3)$$

in cui abbiamo assegnato arbitrariamente i primi  $N_a$  elettroni al sottosistema  $a$  ed i rimanenti al sottosistema  $b$ . Evidentemente l'hamiltoniano complessivo sarà pure *separabile*

$$H_{ab}(1, \dots, N_a + N_b) = H_a(1, \dots, N_a) + H_b(N_a + 1, \dots, N_a + N_b) \quad (4)$$

con

$$H_a(1, \dots, N_a) = \sum_{i=1}^{N_a} (T_i + V_{ai}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_a} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

$$H_b(N_a + 1, \dots, N) = \sum_{i=N_a+1}^{N_a+N_b} (T_i + V_{bi}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=N_a+1}^{N_a+N_b} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

in cui i termini  $V_{ai}$  e  $V_{bi}$  si riferiscono alla interazione tra l'elettrone  $i$  ed i nuclei del sottosistema  $a$  e  $b$ , rispettivamente. È facile verificare che una autofunzione dell'intero sistema dovrà essere il prodotto delle autofunzioni dei sistemi isolati

$$\Psi_{ab}(1, \dots, N_a + N_b) = \Psi_a(1, \dots, N_a) \Psi_b(N_a + 1, \dots, N_a + N_b) \quad (7)$$

dato che in questo modo l'energia risulta addittiva secondo la (1)

$$(H_a + H_b) \Psi_a \Psi_b = H_a \Psi_a \Psi_b + H_b \Psi_a \Psi_b = E_a \Psi_a \Psi_b + \Psi_a H_b \Psi_b = (E_a + E_b) \Psi_a \Psi_b \quad (8)$$

in cui abbiamo ommesso di indicare le coordinate elettroniche per semplicità. Da notare che  $H_a \Psi_b = \Psi_b H_a$  e  $H_b \Psi_a = \Psi_a H_b$  dato che l'operatore agisce su elettroni che non sono contenuti nella funzione d'onda su cui opera. La separabilità dell'energia vale anche se le funzioni d'onda dei sottosistemi non sono esatte

$$\langle \Psi_a \Psi_b | H_a + H_b | \Psi_a \Psi_b \rangle = \langle \Psi_a | H_a | \Psi_a \rangle \langle \Psi_b | \Psi_b \rangle + \langle \Psi_a | \Psi_a \rangle \langle \Psi_b | H_b | \Psi_b \rangle = E_a + E_b \quad (9)$$

La separabilità di un hamiltoniano fornisce una notevole semplificazione, poiché è evidente che risolvere sottoproblemi a minor numero di variabili è più semplice che affrontare il problema complessivo. Un principio guida nel cercare di semplificare i problemi in esame è dunque quello di tentare di individuare, anche se solo in prima approssimazione, dei criteri di separabilità. Per riassumere, i due criteri cui obbediscono due o più sottosistemi indipendenti

$$\text{addittività dell'energia} \quad E_{ab} = E_a + E_b \quad (10)$$

$$\text{separabilità moltiplicativa della funzione d'onda} \quad \Psi_{ab} = \Psi_a \Psi_b \quad (11)$$

Nella precedente esposizione abbiamo ommesso di considerare alcuni elementi di una certa rilevanza in meccanica quantistica:

1- l'hamiltoniano complessivo non è simmetrico per scambio di elettroni

2- la funzione d'onda complessiva non è correttamente antisimmetrica per scambio di due elettroni qualsiasi

Infatti i termini dell'hamiltoniano che si riferiscono ad un elettrone su  $a$  ( $1 \dots N_a$ ) non sono gli stessi di un elettrone su  $b$  ( $N_a + 1 \dots N_a + N_b$ ) in quanti i primi contengono il potenziale  $V_a$  mentre i secondi il potenziale  $V_b$ . Quindi gli elettroni non sono tutti equivalenti, ma parzialmente distinguibili. Inoltre lo scambio di un elettrone di  $a$  con uno di  $b$  non fa cambiare segno alla funzione d'onda totale, come richiesto dal principio di antisimmetria, ma dà luogo ad una funzione d'onda priva di significato. Consideriamo per esempio il caso in cui  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$  sono due singoli determinanti di Slater di due elettroni ciascuno

$$\Psi_a = [f(1)g(2) - g(1)f(2)]/\sqrt{2} \quad (12)$$

$$\Psi_b = [m(3)n(4) - n(3)m(4)]/\sqrt{2} \quad (13)$$

$$P_{23}\Psi_a(1,2)\Psi_b(3,4) = [f(1)g(3) - g(3)f(2)][m(2)n(4) - n(2)m(4)]/2 \quad (14)$$

$$\neq -\Psi_a(1,2)\Psi_b(3,4) \quad (15)$$

Questu'ultima è una funzione che mescola coordinate di  $a$  e  $b$  ed è una funzione fisicamente inaccettabile.

Queste due circostanze sono di vitale importanza per una corretta impostazione dei problemi quantistici, e la loro violazione sembrerebbe inficiare i semplici ed intuitivi ragionamenti fatti nell'affrontare il problema dei due sottosistemi indipendenti. Come conciliare questi due apparentemente differenti modi di veder il sistema? Due sottosistemi indipendenti od un unico sistema?

Cominciamo con lo scrivere correttamente l'hamiltoniano dell'intero sistema  $a+b$

$$H(1, \dots, N_a + N_b) = \sum_{i=1}^{N_a+N_b} (T_i + V_{ai} + V_{bi}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_a+N_b} \frac{1}{r_{ij}} \quad (16)$$

Per rendere simmetrico l'hamiltoniano (4) rispetto allo scambio di un elettrone di  $a$  con un elettrone di  $b$  occorre aggiungere alcuni termini

$$V_{ab} = \sum_{i=1}^{N_a} V_{bi} + \sum_{i=N_a+1}^{N_a+N_b} V_{ai} + \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=N_a+1}^{N_a+N_b} \frac{1}{r_{ij}} \quad (17)$$

in modo che l'hamiltoniano del sistema composito possa essere scritto come

$$H(1, \dots, N_a + N_b) = H_a(1, \dots, N_a) + H_b(N_a + 1, \dots, N_a + N_b) + V_{ab}(1, \dots, N_a + N_b) \quad (18)$$

che risulta invariato per uno scambio di due quasiasi elettroni ed è identico alla (16).

Per rendere la funzione d'onda del sistema composito correttamente antisimmetrica occorre agire con una operatore di antisimmetrizzazione

$$\Psi_{ab}(1, \dots, N_a + N_b) = \mathcal{A}_{ab} [\Psi_a(1, \dots, N_a) \Psi_b(N_a + 1, \dots, N_a + N_b)] \quad (19)$$

in cui l'operatore include solo gli scambi di elettroni tra i due sottosistemi, dato che il prodotto (7) risulta già antisimmetrico per scambi di due elettroni sullo stesso sottosistema.

Il problema si risolve calcolando l'energia della funzione d'onda (19) con l'hamiltoniano (18). Consideriamo per adesso che  $\Psi_{ab}$  sia un singolo determinante costruito con  $N_a$  spin orbitali localizzati sul sottosistema  $a$  e  $N_b$  spin orbitali localizzati sul sottosistema  $b$ . Nessun spin orbitale sia distribuito su entrambi i sottosistemi non interagenti. L'energia monoelettronica  $E_1$  è

$$E_1 = \sum_{j=1}^{N_a+N_b} \langle \varphi_j | T + V_a + V_b | \varphi_j \rangle \quad (20)$$

$$= \sum_{ja=1}^{N_a} \langle \varphi_{ja} | T + V_a + V_b | \varphi_{ja} \rangle + \sum_{jb=N_a+1}^{N_a+N_b} \langle \varphi_{jb} | T + V_a + V_b | \varphi_{jb} \rangle \quad (21)$$

Si osserva che l'integrale  $\langle \varphi_{ja} | V_b | \varphi_{ja} \rangle = 0$  dato che esso rappresenta il potenziale dei nuclei di  $b$  sugli elettroni localizzati su  $a$  (le molecole  $a$  e  $b$  sono a distanza infinita). Allo stesso modo vale  $\langle \varphi_{jb} | V_a | \varphi_{jb} \rangle = 0$ . Il risultato è

$$E_1 = \sum_{ja=1}^{N_a} \langle \varphi_{ja} | T + V_a | \varphi_{ja} \rangle + \sum_{jb=N_a+1}^{N_a+N_b} \langle \varphi_{jb} | T + V_b | \varphi_{jb} \rangle = E_{1a} + E_{1b} \quad (22)$$

L'energia bielettronica  $E_2$  è

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{N_a+N_b} \langle \varphi_j \varphi_k \varphi_k | | \varphi_j \varphi_k \rangle \quad (23)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \sum_{j=1}^{N_a} + \sum_{j=N_a+1}^{N_a+N_b} \right) \left( \sum_{k=1}^{N_a} + \sum_{k=N_a+1}^{N_a+N_b} \right) \langle \varphi_j \varphi_k \varphi_k | | \varphi_j \varphi_k \rangle \quad (24)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \sum_{j,k=1}^{N_a} + \sum_{j,k=N_a+1}^{N_a+N_b} \right) \langle \varphi_j \varphi_k | | \varphi_j \varphi_k \rangle = E_{2a} + E_{2b} \quad (25)$$

in cui si è considerato che un integrale bieletronico può essere diverso da zero solo se tutte e quattro le funzioni che contiene sono localizzate sullo stesso sottosistema. Il risultato è che l'energia è addittiva

$$E_{ab} = E_a + E_b \quad (26)$$

per cui anche la trattazione rigorosa produce lo stesso risultato (1) già ottenuto partizionando l'hamiltoniano in  $H_a + H_b$ . Quindi la completa antisimmetria permutazionale della funzione d'onda (19) e la corretta simmetria permutazionale dell'hamiltoniano (18) non hanno alcun effetto sull'energia di due sottosistemi non interagenti. Ciò è stato dimostrato per due qualsiasi determinanti di Slater (non necessariamente i migliori singoli determinanti). Ma poiché in base al teorema di espansione, una qualsiasi funzione d'onda può essere espressa come combinazione lineare di determinanti di Slater, il risultato ha validità generale. Dimostriamolo. Siano  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$  le funzioni d'onda dei due frammenti espresse nel seguente modo

$$\Psi_a = \sum_i a_i \Psi_{ia} \quad \Psi_b = \sum_i b_i \Psi_{ib} \quad \Psi_{ab} = \Psi_a \Psi_b \quad (27)$$

dove  $\Psi_{ia}$  e  $\Psi_{ib}$  sono singoli determinanti di Slater localizzati su  $a$  e  $b$ , che supponiamo essere ortonormali. Il valore medio dell'energia è

$$E = \langle \Psi_{ab} | H_a + H_b | \Psi_{ab} \rangle \quad (28)$$

$$= \sum_{ij}^a \sum_{kl}^b a_i b_k a_j b_l \langle \Psi_{ia} \Psi_{kb} | H_a + H_b | \Psi_{ja} \Psi_{lb} \rangle \quad (29)$$

$$= \sum_{ij}^a \sum_{kl}^b a_i b_k a_j b_l [\langle \Psi_{ia} | H_a | \Psi_{ja} \rangle \langle \Psi_{kb} | \Psi_{lb} \rangle + \langle \Psi_{ia} | \Psi_{ja} \rangle \langle \Psi_{kb} | H_b | \Psi_{lb} \rangle] \quad (30)$$

$$= \sum_{ij}^a a_i a_j \left( \sum_k^b b_k^2 \right) \langle \Psi_{ia} | H_a | \Psi_{ja} \rangle + \left( \sum_i^a a_i^2 \right) \sum_{kl}^b b_k b_l \langle \Psi_{kb} | H_b | \Psi_{lb} \rangle \quad (31)$$

$$= \sum_{ij}^a a_i a_j \langle \Psi_{ia} | H_a | \Psi_{ja} \rangle + \sum_{kl}^b b_k b_l \langle \Psi_{kb} | H_b | \Psi_{lb} \rangle \quad (32)$$

$$= E_a + E_b \quad (33)$$

dove abbiamo supposto la funzione normalizzata ad uno. Abbiamo quindi dimostrato che la separabilità moltiplicativa e la addittività dell'energia valgono per funzioni d'onda del tutto generali.

Concludiamo quindi che per due sistemi non interagenti valgono le relazioni (10) e (7). Questo implica che, diversamente dal caso di sistemi interagenti, ciascun elettrone è localizzato su un solo sistema, per cui si può parlare di elettroni del sistema  $a$  e di elettroni del sistema  $b$ . Si rammenta che nel caso di funzioni correttamente antisimmetriche, nessun elettrone può essere identificato in quanto risulta indistinguibile dagli altri elettroni.

## 1.2 Sistemi non interagenti in seconda quantizzazione

I ragionamenti della sezione precedente possono essere riproposti usando il formalismo della seconda quantizzazione. Ovviamente con un diverso formalismo non si altera la fisica del

problema per cui le conclusioni sulla separabilità della funzione d'onda dovranno essere identiche. Scriviamo l'hamiltoniano in SQ

$$H = \sum_{rs} \langle r|h|s\rangle a_r^+ a_s + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs\rangle a_q^+ a_p^+ a_r a_s \quad (34)$$

Consideriamo prima i termini mono-elettronici. La doppia sommatoria contiene indici riferiti ad spin orbitali localizzati su  $a$  e su  $b$ . Considerando che i termini per cui si può scrivere

$$H_1 = \left( \sum_r^a + \sum_r^b \right) \left( \sum_s^a + \sum_s^b \right) \langle r|T + V_a + V_b|s\rangle a_r^+ a_s \quad (35)$$

Si otterranno quindi 4 tipi di elementi di matrice:

$$\langle ra|T + V_a + V_b|sa\rangle = \langle ra|T + V_a|sa\rangle \quad (36)$$

$$\langle rb|T + V_a + V_b|sb\rangle = \langle rb|T + V_b|sb\rangle \quad (37)$$

$$\langle ra|T + V_a + V_b|sb\rangle = 0 \quad (38)$$

$$\langle rb|T + V_a + V_b|sa\rangle = 0 \quad (39)$$

Quindi includendo solo i termini non nulli si ottiene

$$H_1 = \sum_{rs}^a \langle ra|T + V_a|sa\rangle a_{ra}^+ a_{sa} + \sum_{rs}^b \langle rb|T + V_b|sb\rangle a_{rb}^+ a_{sb} = H_{1a} + H_{1b} \quad (40)$$

con la quale si dimostra che nella parte mono-elettronica l'hamiltoniano è separabile. Per la parte bi-elettronica, considerando che l'integrale bi-elettronico  $\langle pq|rs\rangle$  può essere diverso da zero solo se tutti i 4 indici si riferiscono a spin orbitali sullo stesso sottosistema, si ricava che

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pa, qa|ra, sa\rangle a_{qa}^+ a_{pa}^+ a_{ra} a_{sa} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pb, qb|rb, sb\rangle a_{qb}^+ a_{pb}^+ a_{rb} a_{sb} = H_{2a} + H_{2b} \quad (41)$$

per cui si ottiene la formula che esprime la additività dell'energia (10).

Per quanto riguarda la funzione d'onda che in SQ sarà un vettore numero o una combinazione lineare di essi, il problema della parziale o totale antisimmetria non si pone, in quanto l'antisimmetria è contenuta negli operatori di creazione e distruzione che compaiono nell'hamiltoniano. Se la funzione d'onda è un singolo determinante essa può essere scritta come una sequenza di creatori che opera sullo spazio vuoto

$$\Psi_{ab} = \prod_{ja=1}^{N_a} a_{ja}^+ \prod_{jb=1}^{N_b} a_{jb}^+ |-\rangle$$

e si può verificare che l'energia è correttamente addittiva

$$E_{ab} = E_a + E_b \quad (42)$$

Questa dimostrazione può essere fatta per esercizio.

### 1.3 Sistemi debolmente interagenti

Nel caso in cui i due sistemi  $a$  e  $b$  si trovano a grande distanza, ma non a distanza infinita, vale la relazione

$$\varphi_{ja}(r) \varphi_{kb}(r) = 0 \quad \forall r \quad (43)$$

che significa che in tutti i punti dello spazio almeno una funzione d'onda (del sottosistema  $a$  o del sottosistema  $b$ ) è nulla. Possiamo vedere che i vari termini di interazione danno contributo diverso. Riscriviamo la (20)

$$E_{1ab} = E_{1a} + E_{1b} + \sum_{j=1}^{N_a} \langle \varphi_{ja} | V_b | \varphi_{ja} \rangle + \sum_{j=1}^{N_b} \langle \varphi_{jb} | V_a | \varphi_{jb} \rangle \quad (44)$$

in cui si è leggermente cambiata la notazione attaccando l'etichetta del sistema di appartenenza ( $a$  o  $b$ ) a ciascun spin orbitale. I due termini di interazione rappresentano l'energia degli elettroni sul sistema  $a$  che sentono i nuclei del sistema  $b$  e viceversa. Il termine bi-elettronico è

$$E_{2ab} = E_{2a} + E_{2b} + \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{k=1}^{N_b} [\langle \varphi_{ja} \varphi_{kb} | \varphi_{ja} \varphi_{kb} \rangle - \langle \varphi_{ja} \varphi_{kb} | \varphi_{kb} \varphi_{ja} \rangle] \quad (45)$$

$$= E_{2a} + E_{2b} + \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{k=1}^{N_b} \langle \varphi_{ja} \varphi_{kb} | \varphi_{ja} \varphi_{kb} \rangle \quad (46)$$

Notiamo che il termine di scambio è nullo a causa della condizione (43) per cui rimane solo il termine coulombiano. Da queste considerazioni si conclude che per sistemi debolmente interagenti, l'antisimmetria completa della funzione d'onda (che genera solo il termine di scambio) non è necessaria in quanto, affinché l'energia sia corretta, è sufficiente che la funzione d'onda sia antisimmetrica per scambi di elettroni nello stesso sottosistema.

### 1.4 Funzione d'onda HF e CI per sistemi non interagenti

Per introdurre il concetto di estensività dell'energia, consideriamo come esempio il dimero della molecola  $\text{Be}_2$  in cui i due atomi di Be siamo a distanza molto grande per cui possono essere considerati non interagenti. Descriviamo il monomero con un semplice singolo determinante di Hartree-Fock

$$|\text{Be}\rangle_1 = |(1s)^2 (2s)^2\rangle \quad (47)$$

In accordo con quanto sopra, la corrispondente funzione d'onda del dimero non interagente  $\text{Be}_2$  sarà data dal prodotto semplice

$$|\text{Be}\rangle_2 = |(1s)_a^2 (2s)_a^2 (1s)_b^2 (2s)_b^2\rangle = |\text{Be}_a \text{Be}_b\rangle \quad (48)$$

dove i pedici  $a$  e  $b$  indicano i due atomi del dimero. Questa funzione d'onda non sarà un singolo determinante poiché non è una funzione antisimmetrica per scambio di elettroni tra i due monomeri. Però è soluzione dell'operatore di Fock del dimero

$$F_{ab} |\text{Be}_a \text{Be}_b\rangle = [F_a(1\dots 4) + F_b(4\dots 8)] |\text{Be}_a(1\dots 4) \text{Be}_b(4\dots 8)\rangle \quad (49)$$

$$= [E_a + E_b] |\text{Be}_a \text{Be}_b\rangle \quad (50)$$

in cui gli elettroni 1...4 stanno sul monomero  $a$  e gli altri sul monomero  $b$ . Quindi una descrizione dei dimeri non interagenti a livello Hartree-Fock produce funzioni d'onda separabili moltiplicativamente ed energia correttamente addittiva  $E_{ab} = E_a + E_b$ .

Consideriamo adesso lo stesso dimero partendo da una descrizione dei monomeri leggermente migliorata usando anche un determinante doppiamente eccitato rispetto al riferimento di Hartree-Fock

$$|0\rangle = |(1s)^2(2s)^2\rangle \quad (51)$$

$$|D\rangle = |(1s)^2(2p)^2\rangle \quad (52)$$

$$|\text{Be}\rangle_1 = |0\rangle + x|D\rangle \quad (53)$$

in cui si ignora il fatto che gli orbitali  $p$  sono triplamente degeneri (per semplicità consideriamo che ce ne sia solo uno). Il coefficiente  $x$  sia determinato dalla condizione che l'energia sia minima. La funzione d'onda è scritta in accordo con la normalizzazione intermedia in cui al determinante di maggior peso nello stato fondamentale, si assegna coefficiente uno. L'energia del monomero conterrà quindi una frazione dell'energia di correlazione. Nello spazio della base mono-elettronica  $\{1s, 2s, 2p\}$  questa descrizione corrisponde ad una interazione di configurazioni che contiene il determinante di Fock ed una doppia eccitazione. Ignorando le eccitazioni dagli orbitali core  $1s$ , questa funzione d'onda corrisponde ad un CID = interazione di configurazioni di doppie eccitate rispetto al determinante di riferimento.

Per descrivere il dimero non interagente allo stesso livello di approssimazione la funzione d'onda verrà scritta come prodotto semplice

$$|\text{Be}\rangle_2 = (|0\rangle_a + x|D\rangle_a)(|0\rangle_b + x|D\rangle_b) \quad (54)$$

ed omettendo gli indici dei monomeri (prima  $a$  e poi  $b$ ) di ottiene

$$|\text{Be}\rangle_2 = |00\rangle + x(|D0\rangle + |0D\rangle) + x^2|DD\rangle \quad (55)$$

che risulta essere un polinomio di  $x$  in cui i termini di potenza 0,1,2 corrispondono rispettivamente ad eccitazione zero, doppie eccitazioni e quadrupla eccitazione. Perciò la separabilità moltiplicativa della funzione d'onda implica che la funzione d'onda prodotto contiene un livello di eccitazione superiore a quella del monomero. In generale se i monomeri sono descritti con determinanti fino ad  $n$  sostituzioni, il dimero sarà descritto con determinanti fino a  $2n$  sostituzioni. Si osserva quindi che per descrivere il dimero non interagente allo stesso livello di accuratezza del monomero, la funzione d'onda deve essere più complicata, ed in particolare, per espansioni in determinanti di Slater, il livello di sostituzione deve essere il doppio che per i monomeri. Appare quindi evidente che se si cerca di descrivere il monomero ed il dimero con lo stesso livello di eccitazione (doppio nel caso considerato) il secondo sarà descritto con una minore accuratezza e, molto importante, la funzione d'onda non potrà soddisfare al requisito della separabilità moltiplicativa. Nel presente esempio se il dimero è descritto a livello CID, il termine  $x^2|DD\rangle$  non viene incluso e la rimanente parte della funzione d'onda  $|00\rangle + x(|D0\rangle + |0D\rangle)$  non potrà essere scritta come prodotto di funzioni d'onda dei monomeri. Se consideriamo adesso il trimero  $|\text{Be}\rangle_3$  si arriva alla conclusione che per avere una descrizione bilanciata dell'energia e per realizzare la separabilità moltiplicativa occorre includere fino alle sestuple sostituzioni.

Concludiamo quindi che il metodo CID (come qualsiasi altro CI troncato) non riesce a dare una descrizione equilibrata di un cluster di molecole non interagenti e dei suoi frammenti. Il livello di descrizione peggiora sistematicamente all'aumentare del numero dei monomeri non interagenti e il requisito della separabilità moltiplicativa non può essere realizzato.

## 1.5 Nesso tra separabilità moltiplicativa e addittività dell'energia

Abbiamo dimostrato che due sistemi non interagenti godono delle proprietà della addittività dell'energia (10) e della separabilità moltiplicativa della funzione d'onda (7). Questo nesso appare molto stretto per cui o valgono entrambe le proprietà o nessuna delle due. Vediamo adesso un caso assai realistico e verifichiamo la robustezza di tale nesso.

Consideriamo una funzione d'onda di uno dei due sottosistemi, espressa, come avviene in molti casi reali, da una funzione d'onda di riferimento  $\Psi_a^0$  (normalmente il singolo determinante di Hartree-Fock) a cui viene sommata una correzione  $X_a$  che include parte o tutta la correlazione elettronica

$$\Psi_a = \Psi_a^0 + X_a \quad (56)$$

La funzione d'onda approssimata  $\Psi_a^0$  è normalizzata ad uno, la correzione di correlazione è ad essa ortogonale  $\langle \Psi_a^0 | X_a \rangle = 0$  e si è usata la normalizzazione intermedia

$$\langle \Psi_a^0 | \Psi_a \rangle = 1 \quad (57)$$

che comporta che la funzione completa non è normalizzata all'unità, infatti

$$\langle \Psi_a | \Psi_a \rangle = \langle \Psi_a^0 + X_a | \Psi_a^0 + X_a \rangle = 1 + \langle X_a | X_a \rangle = 1 + S_a \quad (58)$$

L'energia della funzione approssimata è

$$E_a^0 = \langle \Psi_a^0 | H_a | \Psi_a^0 \rangle \quad (59)$$

mentre l'energia completa è

$$E_a = \frac{\langle \Psi_a | H_a | \Psi_a \rangle}{\langle \Psi_a | \Psi_a \rangle} = \frac{\langle \Psi_a^0 | H_a | \Psi_a^0 \rangle}{1 + S_a} \quad (60)$$

La funzione approssimata  $\Psi_a^0$  non è una autofunzione di  $H_a$  mentre la funzione correlata  $\Psi_a$  può esserlo oppure no; la trattazione che segue è indipendente da queste assunzioni in quanto verranno usate le espressioni dei valori di aspettazione senza riferimento alle equazioni ad autovalori. Ovviamente entrambe le funzioni d'onda sono correttamente antisimmetriche per scambio di elettroni.

Consideriamo adesso un dimero composto da due sottosistemi non interagenti  $a$  e  $b$ . Evidentemente anche per il secondo sottosistema varranno le stesse relazioni appena viste per il primo sottosistema. Applicando la separabilità moltiplicativa alla funzione d'onda si scrive la funzione d'onda del dimero come prodotto delle funzioni d'onda dei monomeri

$$\Psi_{ab} = \Psi_a \Psi_b = (\Psi_a^0 + X_a) (\Psi_b^0 + X_b) \quad (61)$$

che, come già visto, non è antisimmetrica per scambio di elettroni su diversi monomeri. L'hamiltoniano sarà la somma degli hamiltoniani non interagenti. La risultante energia è

$$E_{ab} = \frac{\langle \Psi_a \Psi_b | H_a + H_b | \Psi_a \Psi_b \rangle}{\langle \Psi_a \Psi_b | \Psi_a \Psi_b \rangle} \quad (62)$$

Dato che le coordinate elettroniche dei due monomeri sono separate gli integrali possono essere fattorizzati

$$E_{ab} = \frac{\langle \Psi_a | H_a | \Psi_a \rangle \langle \Psi_b | \Psi_b \rangle + \langle \Psi_a | \Psi_a \rangle \langle \Psi_b | H_b | \Psi_b \rangle}{\langle \Psi_a | \Psi_a \rangle \langle \Psi_b | \Psi_b \rangle} \quad (63)$$

$$= \frac{E_a (1 + S_a) (1 + S_b) + (1 + S_a) E_b (1 + S_b)}{(1 + S_a) (1 + S_b)} = E_a + E_b \quad (64)$$

e si ottiene che l'energia è correttamente additiva. **Questo risultato mostra che se la funzione d'onda del dimero è separabile moltiplicativamente allora l'energia risulta additiva.** Possiamo facilmente ripetere questo ragionamento per tre sistemi non interagenti  $a$ ,  $b$ , e  $c$  giungendo al risultato generale che se la funzione d'onda soddisfa la separabilità moltiplicativa allora l'energia scala correttamente con numero di sistemi non interagenti.

Riscriviamo adesso l'espressione (61)

$$\Psi_{ab} = \Psi_a \Psi_b = \Psi_a^0 \Psi_b^0 + \Psi_a^0 X_b + X_a \Psi_b^0 + X_a X_b \quad (65)$$

e possiamo notare che il termine  $X_a X_b$  appare di una complessità maggiore rispetto alla funzione d'onda correlata dei monomeri. Per esempio se la correzione  $X_a$  rappresenta le eccitazioni di ordine  $n$  rispetto al singolo determinante di riferimento  $\Psi_a^0$  (e lo stesso per  $X_b$ ), allora il termine  $X_a X_b$  rappresenta eccitazioni di ordine  $2n$  rispetto al prodotto di determinanti di Slater  $\Psi_a^0 \Psi_b^0$ . Nel caso in cui il calcolo sul dimero e sui monomeri venga effettuato usando lo stesso livello di massima eccitazione (per esempio un CISD o CISDT) allora la funzione d'onda totale mancherà del termine  $X_a X_b$  con la conseguenza di violare la separabilità moltiplicativa. Infatti la funzione d'onda

$$\tilde{\Psi}_{ab} = \Psi_a^0 \Psi_b^0 + \Psi_a^0 X_b + X_a \Psi_b^0 \quad (66)$$

non è scrivibile come prodotto di funzioni d'onda e si può dimostrare che l'energia che ne deriva non risulta essere additiva.

$$\tilde{E}_{ab} \neq E_a + E_b \quad (67)$$

La conseguenza finale è che separabilità moltiplicativa e separabilità additiva dell'energia (ovvero estensività) sono intimamente legate, nel senso che o sono verificate entrambe o nessuna delle due. Va però detto che il caso in cui  $X_a$  corrisponde ad una correzione perturbativa costituisce un'eccezione, che verrà discussa al momento.

## 1.6 Size Extensivity e Size Consistency

Per esprimere il concetto di size extensivity (energia estensibile), consideriamo il dimero della molecola di acqua, ovvero la reazione



in cui la geometria del dimero corrisponde ad uno dei minimi locali in cui la distanza tra i baricentri delle due molecole è all'incirca 5 bohr. I reagenti sono invece due molecole di acqua a distanza infinita, cioè non interagenti. Eseguendo calcoli con una certa base mono-elettronica con i metodi MP2 (metodo perturbativo) e CISD (metodo variazionale) si ottengono i risultati riportati nella tabella sotto.

dimero H <sub>2</sub> O	MP2	CISD	unità
E <sub>1</sub>	-76.24602	-76.24572	Hartree
2E <sub>1</sub>	-152.49204	-152.49144	Hartree
E <sub>2</sub> (R=∞)	-152.49204	-152.47186	Hartree
E <sub>2</sub> (R=∞) - 2E <sub>1</sub>	0.0	12.0	kcal/mol
E <sub>2</sub> (R=5)	-152.49975	-152.47869	Hartree
E <sub>2</sub> (R=5) - E <sub>2</sub> (R=∞)	-4.8	-4.3	kcal/mol
E <sub>2</sub> (R=5) - 2E <sub>1</sub>	-4.8	+8.0	kcal/mol

$E_1$  è l'energia della singola molecola mentre  $E_2$  si riferisce ad un calcolo del dimero alla distanza di equilibrio  $E_2(R=5)$  oppure a distanza infinita  $E_2(R=\infty)$ . La prima cosa da notare è che nel metodo MP2 l'energia del dimero non interagente è esattamente uguale a due volte l'energia del monomero, mentre che nei calcoli CISD questa energia è più alta di 12 kcal/mol. Si deduce quindi che il metodo MP2 dà luogo ad energia addittiva mentre che il metodo CISD, in accordo con la discussione della sezione precedente, fornisce una energia diversa (peggiore) di quella che si ottiene da calcoli separati dei monomeri. Questa proprietà viene chiamata *size consistency* ed anche *size extensivity*.

In letteratura esiste parecchia confusione tra questi due termini che talvolta sono usati come sinonimi, mentre altre volte esprimono dei concetti lievemente diversi.

Un metodo viene detto *size consistent* se dà luogo ad energie che soddisfano la seguente relazione

$$\lim_{R_{ab} \rightarrow \infty} E_{ab} = E_a + E_b \quad (69)$$

dove  $E_a$  ed  $E_b$  sono le energie dei frammenti  $a$  e  $b$  calcolate col quel metodo (ed ovviamente con la stessa base) mentre  $E_{a+b}$  è l'energia ottenuta con lo stesso metodo sulla supermolecola formata da due frammenti non interagenti. Una estensione del concetto di *size consistency* riguarda l'abilità di un metodo nel descrivere la frammentazione molecolare in modo qualitativamente corretto, cioè di non includere errori macroscopici nel calcolare l'energia lungo la coordinata  $R_{ab}$  che esprime la distanza tra i due frammenti. Ciò che intendiamo per errori macroscopici verrà discusso tra breve. I metodi che considereremo si possono comportare in modo qualitativamente diverso a seconda che nel processo di frammentazione si rompa un legame chimico o più semplicemente si devono vincere forze di van der Waals e/o legami a idrogeno, come nell'esempio sopra del dimero di acqua.

Il concetto di *size extensivity* ha più o meno lo stesso significato dell'attributo "estensivo" che si associa a molte proprietà termodinamiche (energia interna, entropia, energia libera etc) e significa che l'energia deve scalare correttamente col numero di particelle del sistema. In forma quantitativa, riferita a sistemi non interagenti, un metodo si dice *size extensive* se obbedisce alle proprietà già viste a proposito di sistemi non interagenti

$$\text{separabilità additività dell'energia} \quad E_{ab} = E_a + E_b \quad (70)$$

$$\text{separabilità moltiplicativa della funzione d'onda} \quad \Psi_{ab} = \Psi_a \Psi_b \quad (71)$$

L'energia deve perciò essere estensiva, in contrasto con altre proprietà che risultano intensive, come per esempio il potenziale di ionizzazione o lo spettro di eccitazione della molecola  $a$  che non cambia quando si considera il sistema  $a+b$  con i frammenti a distanza infinita. Riferita ad un cluster di sottosistemi non interagenti la *size extensivity* si esprime come

$$E_{n+1} = E_n + E_1 \quad (72)$$

dove  $E_x$  rappresenta l'energia di  $x$  sistemi non interagenti.

Dalla discussione dei dati riportati nella tabella del dimero di  $H_2O$  risulta evidentemente che il metodo CISD non è *size consistent* né *size extensive* mentre il metodo MP2 lo è (almeno per quanto riguarda l'energia). Nelle ultime due righe della tabella sopra sono riportate le energie di interazione calcolate in modo lievemente diverso. Quelle ottenute dal metodo MP2 risultano identiche, mentre le energie di interazione CISD sono drammaticamente diverse ed in particolare  $E_2(R=5) - 2E_1$  risulta qualitativamente errata perchè indica che le due molecole di acqua

tendono a respingersi (in contrasto con l'evidenza). L'energia CISD calcolata come  $E_2(R=5) - E_2(R=\infty)$  risulta invece qualitativamente corretta in virtù della descrizione sufficientemente bilanciata del dimero al variare della distanza dei monomeri. Cioè il dimero è descritto ad un livello inferiore rispetto al monomero, ma questo avviene in modo più o meno "bilanciato" ad ogni distanza dei frammenti. Questo indica che il metodo CISD, anche se non fornisce energie estensive, dà luogo a curve di dissociazione esenti da errori macroscopici, almeno per quanto riguarda dimeri legati da forze intermolecolari e non da legami chimici. Vedremo che diversa è il comportamento di questo metodo (e pure del metodo MP2) quando si ha a che fare con rotture di legami chimici in cui i frammenti sono due radicali.

## 1.7 Il metodo Restricted Hartree-Fock applicato alla dissociazione omolitica

Vogliamo adesso, attraverso un esempio, il più semplice possibile, mettere in luce in modo molto chiaro i limiti del metodo di Hartree-Fock nel descrivere la dissociazione molecolare. Questa discussione si inserisce in un contesto più ampio dell'esempio che vedremo, ovvero che il metodo di Hartree-Fock dà risultati accettabili solo quando non siamo in presenza di stati quasi degeneri.

Consideriamo la molecola  $H_2$  descritta attraverso la base minima che comprende solo le funzioni atomiche normalizzate  $1s$  su ciascun atomo di idrogeno,  $a \equiv 1s_a$  e  $b \equiv 1s_b$ . Da queste si possono costruire due soli orbitali molecolari

$$\varphi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}(a+b) \quad (73)$$

$$\varphi_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}(a-b) \quad (74)$$

di cui il primo è l'orbitale di legame mentre che il secondo è l'orbitale di antilegame. La quantità  $S_{ab} = \langle a|b \rangle$  rappresenta la sovrapposizione tra i due orbitali atomici  $a$  e  $b$ . La densità del primo  $|\varphi_g|^2$  contiene un accumulo di carica nella regione tra i due nuclei mentre la densità del secondo  $|\varphi_u|^2$  contiene un accumulo di carica all'esterno ed un nodo nelle regione internucleare, per cui risulta destabilizzante rispetto alla formazione del legame chimico H-H. Il determinante di Fock (singoletto) intorno alla distanza di equilibrio è

$$\Phi_{SCF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \|\varphi_g\alpha, \varphi_g\beta\| = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_g(r_1) \varphi_g(r_2) (\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)) \quad (75)$$

che scriviamo in forma semplificata omettendo le variabili spaziali e di spin (in ogni prodotto di funzioni spaziali e di spin le variabili vanno sempre dalla prima all'ultima in ordine crescente)

$$\Phi_{SCF} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_g \varphi_g (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (76)$$

Nonostante la mancanza di correlazione elettronica, alla distanza di equilibrio questa funzione è una buona approssimazione della funzione d'onda.

Possiamo adesso chiederci che cosa accade quando la distanza tra i due nuclei cresce all'infinito, ovvero la molecola si dissocia. Sappiamo che la funzione d'onda esatta è il prodotto delle funzioni d'onda di ciascun atomo di idrogeno (secondo il criterio della separabilità moltiplicativa)

$$\Phi_{e1} = a(r_1) \alpha(\sigma_1) b(r_2) \beta(\sigma_2) \quad (77)$$

insieme a

$$\Phi_{e2} = a(r_1) \beta(\sigma_1) b(r_2) \alpha(\sigma_2) \quad (78)$$

che sono le uniche funzioni compatibili con la proiezione nulla del numero quantico di spin lungo l'asse  $z$ . L'energia di queste funzioni d'onda, che sono singoli determinanti di Slater, soddisfa al criterio della additività e vale

$$E_{e1} = E_{e2} = 2E_H = -1 \text{ Hartree} \quad (79)$$

La corrispondente funzione di spin singoletto si ottiene come combinazione lineare dei due determinanti sopra ed ha, ovviamente, la stessa energia

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{e1} + \Phi_{e2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(r_1) \alpha(\sigma_1) b(r_2) \beta(\sigma_2) - a(r_1) \beta(\sigma_1) b(r_2) \alpha(\sigma_2)) \quad (80)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} ab(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (81)$$

Questa funzione non è antisimmetrica e in generale non è necessario che lo sia in quanto lo scambio di elettroni tra i due sottosistemi non ha effetti sull'energia. Per confrontarla con il risultato del metodo di Hartree-Fock conviene però che sia antisimmetrica. Per fare ciò basta simmetrizzare la parte spaziale

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (ab + ba) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (82)$$

e si ottiene la corretta funzione di singoletto per i due nuclei infinitamente distanti. Notare che questa funzione non è un singolo determinante come si può dedurre considerando che in  $\Psi_s$  non è possibile assegnare un orbitale ad ogni elettrone.

Vediamo adesso come si comporta il singolo determinante di Hartree-Fock sempre con la base minima adottata. Alla distanza di equilibrio esso costituisce una buona rappresentazione della funzione d'onda esatta almeno dal punto di vista qualitativo.

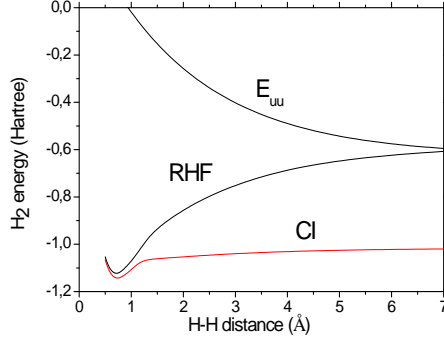
$$\Phi_{SCF}^{gg}(\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_g \varphi_g (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (83)$$

Quando la distanza internucleare diventa grande la sovrapposizione  $S_{ab}$  tende a zero per cui asintoticamente la funzione d'onda HF è

$$\Phi_{SCF}^{gg}(\infty) = \frac{1}{2} (a+b)(a+b) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (84)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \underbrace{aa + bb}_{\text{config. ioniche}} + \underbrace{ab + ba}_{\text{config. neutre}} \right) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (85)$$

in cui abbiamo sviluppato la parte spaziale in termini di orbitali atomici. Si ottengono quattro termini di cui due ionici, che implicano due elettroni su un nucleo e zero sull'altro, e due covalenti in cui si ha un elettrone per ogni atomo. È chiaro che le configurazioni ioniche sono adatte per descrivere la dissociazione  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^- + \text{H}^+$  mentre che quelle covalenti descrivono i due sistemi non interagenti ciascuno nel proprio stato fondamentale  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} \cdot + \text{H} \cdot$ . Il risultato è quindi erroneo in quanto, dall'intuito fisico, le configurazioni ioniche non devono comparire nella



funzione d'onda asintotica. Notare anche che il loro "peso" è lo stesso delle configurazioni di più bassa energia. Ci aspettiamo quindi un andamento qualitativamente sbagliato dell'energia. Questa critica viene confermata dal confronto con la funzione (82) che contiene le funzioni neutre ma non le ioniche.

Consideriamo adesso un determinante doppiamente eccitato in cui i due elettroni sono promossi nell'orbitale di antilegame e sviluppiamo in orbitali atomici ancora con la distanza internucleare che tende a infinito

$$\Phi_{SCF}^{u u}(\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_u \varphi_u (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (86)$$

$$= \frac{1}{2} (a - b) (a - b) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (87)$$

$$= \frac{1}{2} (aa + bb - ab - ba) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (88)$$

Ancora il peso delle configurazioni ioniche e neutre è lo stesso, anche se in questo caso il segno delle configurazioni neutre è negativo. Questo determinante di Slater è degenere rispetto al precedente  $\Phi_{SCF}^{g g}(\infty)$ . Adesso costruiamo una nuova funzione d'onda asintotica come combinazione lineare dei due determinanti

$$\Psi_{CI}(\infty) = C_g \Phi_{SCF}^{g g}(\infty) + C_u \Phi_{SCF}^{u u}(\infty) \quad (89)$$

e scegliamo i coefficienti in modo da eliminare le configurazioni ioniche, ovvero da ottenere la corretta funzione d'onda (82). È facile vedere che questo risultato si ottiene con  $C_g = -C_u = 1/\sqrt{2}$  e si può anche verificare che questa scelta dà luogo allo stato con energia minima. Perciò

$$\Psi_{CI}(\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{SCF}^{g g}(\infty) - \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{SCF}^{u u}(\infty) \quad (90)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (ab + ba) (\alpha\beta - \beta\alpha) = \Psi_s \quad (91)$$

Val la pena di menzionare che l'altra soluzione ottenibile con  $C_g = C_u = 1/\sqrt{2}$  risulta rappresentare correttamente la dissociazione ionica. Nel grafico qui vicino sono riportate le curve energetiche dei due stati  $\Phi_{SCF}^{g g}$  (RHF) e  $\Phi_{SCF}^{u u}$  ( $E_{uu}$ ) insieme con l'energia della funzione  $\Psi_{MCSCF}$  al variare della distanza internucleare.

Le conclusioni che possiamo trarre da questi ragionamenti sono le seguenti.

- Il metodo RHF non è in grado di descrivere correttamente la dissociazione omolitica in cui si formano due radicali, per la semplice ragione che alla distanza di equilibrio il singolo determinante è una buona approssimazione dell'esatta funzione d'onda mentre che a distanza infinita non lo è. La descrizione della curva di energia è perciò sbilanciata.
- Una semplice interazione di due determinanti è in grado di descrivere in modo qualitativamente corretto la dissociazione omolitica.

Quindi il metodo restricted HF non è size consistent, almeno per quanto riguarda la dissociazione presa in esame. Si può verificare che in generale questo difetto vale per tutte le dissociazioni omolitiche in cui alla distanza di equilibrio il singolo determinante è una ragionevole approssimazione della esatta funzione d'onda, mentre che per i frammenti una funzione qualitativamente corretta deve includere almeno due configurazioni. Se consideriamo invece la dissociazione del dimero di  $\text{H}_2\text{O}$  vista precedentemente possiamo dedurre che in quel caso il metodo HF è size consistent perché non si hanno rotture di legami chimici, per cui il singolo determinante restricted rappresenta una descrizione bilanciata del dimero e dei monomeri non interagenti. Perciò nel caso del metodo RHF, la proprietà di size consistency dipende dal tipo di frammentazione. Il metodo HF è invece sempre size extensive (sia UHF che ROHF) in quanto la funzione d'onda a singolo determinante di un sistema composto da due sottosistemi non interagenti può sempre essere scritta come prodotto dei due determinanti ciascuno che descrive un sottosistema.

Un altro modo di vedere la non size consistency del metodo RHF è il seguente. Come si vede dalla figura le curve dei due determinanti di Slater  $\Phi_{SCF}^{gg}$  e  $\Phi_{SCF}^{uu}$  sono ben separate per piccole distanze internucleari fino ad una decina di Å, poi si avvicinano fino a sovrapporsi per grandi distanze internucleari. Ora il metodo HF considera un solo determinante per cui è chiaro che asintoticamente tale descrizione sarà errata perché **dei due determinanti degeneri uno viene preso mentre l'altro è completamente ignorato**. Quindi si può generalizzare dicendo che il metodo HF darà risultati qualitativamente errati ogni qualvolta siamo in presenza di una quasi degenerazione di determinanti. Abbiamo anche visto che però questo grave difetto può essere corretto attraverso una interazione di configurazioni che coinvolga soltanto quei determinanti degeneri o quasi degeneri, che quasi sempre sono un numero abbastanza piccolo. L'inclusione anche di pochi determinanti nel problema variazionale include in ogni caso una certa frazione di energia di correlazione elettronica. Questo tipo di correlazione che può essere ottenuto con pochi determinanti viene detto **correlazione statica** che diventa assai importante in caso di determinati degeneri o quasi degeneri. L'inclusione della correlazione statica corregge in pratica il difetto del metodo HF in presenza di degenerazione. Questo termine si usa in opposizione alla **correlazione dinamica** in grado di rappresentare correttamente la tendenza degli elettroni ad evitarsi l'un l'altro, tendenza che nel metodo HF viene descritta in modo mediato ed una certa correlazione nel moto degli elettroni si ottiene solo tra elettroni con lo stesso spin (correlazione di Fermi).

Un discorso a parte merita il metodo Unrestricted Hartree-Fock in cui non si pongono vincoli sulla parte spaziale degli orbitali associati con spin  $\alpha$  o  $\beta$ . Questo metodo è size consistent anche nel caso di frammentazione omolitica in quanto la funzione d'onda asintotica coinciderà con la funzione  $\Phi_{e1}$  oppure  $\Phi_{e2}$  che sono singoli determinanti, ma non sono autostati degli operatori di spin.

## 2 Il metodo SCF Multiconfigurazionale (MCSCF)

Il metodo SCF multi configurazionale (MCSCF) è una estensione ed una generalizzazione del metodo HF che risulta particolarmente utile in quei casi in cui, come appena visto, la funzione d'onda è dominata da più di una configurazione elettronica, ovvero nei casi in cui più determinanti sono degeneri o quasi degeneri. Il metodo MCSCF perciò è capace di descrivere qualunque processo di frammentazione in modo qualitativamente corretto e dà anche risultati ragionevoli per il calcolo degli stati eccitati.

Nel metodo MCSCF la funzione d'onda è scritta come una combinazione lineare di determinanti di Slater i cui coefficienti sono variazionalmente ottimizzati insieme con i coefficienti degli orbitali molecolari. La ricerca del minimo dell'energia è in generale un problema piuttosto complicato, anche per la presenza di ridondanze tra le due classi di parametri variazionali. Per questa ragione l'espansione in determinanti è normalmente abbastanza limitata ma deve includere quelle configurazioni necessarie per trattare correttamente la correlazione statica. Nel metodo MCSCF gli orbitali associati a spin  $\alpha$  e  $\beta$  sono uguali a coppie nella parte spaziale, si tratta perciò di un metodo Restricted. Usualmente gli orbitali molecolari vengono divisi in tre classi

- orbitali inattivi: contengono due elettroni in tutti i determinanti che compongono l'espansione
- orbitali attivi: hanno numero di occupazione variabile nei determinanti dell'espansione
- orbitali esterni: sono sempre non occupati in tutti i determinanti.

Perciò un tipico determinante incluso nello spazio MCSCF sarà

$$|\Phi\rangle = \prod_k^{inattivi} a_{k\alpha}^+ a_{k\beta}^+ \underbrace{a_x^+ a_y \dots}_{attivi} |-\rangle = \underbrace{a_x^+ a_y \dots}_{attivi} |0\rangle$$

in cui  $|-\rangle$  è lo spazio vuoto e  $|0\rangle$  è lo stato di riferimento di doppia occupazione.

Nel metodo HF l'espansione comprende un solo determinante e, conseguentemente, si hanno solo due classi di orbitali (la prima e la terza). Il metodo MCSCF quindi risulta molto più complesso del metodo HF ma anche molto più flessibile ed efficace nel rappresentare la funzione d'onda in circostanze varie, tra le quali la frammentazione.

Nel metodo MCSCF lo stato di interesse  $\Psi_0$  di cui vogliamo minimizzare l'energia, e gli altri stati eccitati, assumono la forma

$$\Psi_0 = \sum_m C_{m0} \Phi_m \quad (92)$$

$$\Psi_K = \sum_m C_{mK} \Phi_m \quad (93)$$

I parametri variazionali sono, evidentemente, i coefficienti  $C_{m0}$  ed i coefficienti  $X$  degli orbitali molecolari espressi come combinazione lineare di orbitali atomici  $\chi$

$$\varphi_r = \sum_\nu X_{\nu r} \chi_\nu \quad (94)$$

Tutte le funzioni ed i parametri sono assunti essere reali. La parametrizzazione della funzione d'onda MCSCF può essere definita in modo conveniente introducendo degli opportuni operatori che permettono trasformazioni unitarie della funzione d'onda. Il primo (che abbiamo già incontrato) permette di eseguire una trasformazione unitaria (rotazione) degli orbitali

$$\hat{P} = \sum_{r<s} P_{rs} (a_r^+ a_s - a_s^+ a_r) \quad (95)$$

in cui gli indici  $r, s$  si riferiscono agli orbitali molecolari e  $P_{rs}$  sono degli opportuni coefficienti variazionali. Questo operatore può essere usato anche nella trattazione del metodo HF. Sappiamo già che applicando  $e^{\hat{P}}$  ad un singolo determinante si ottiene ancora un determinante, ma costruito con orbitali diversi

$$|\varphi_j\rangle_{new} = \sum_r \left( e^{\hat{P}} \right)_{rj} |\varphi_r\rangle \quad (96)$$

per cui una rotazione di orbitali ha l'effetto di modificare tutti i determinanti che compaiono nell'espansione e quindi anche lo stato di interesse  $\Psi_0$  e gli stati eccitati  $\Psi_K$ . Il secondo operatore permette di eseguire una trasformazione unitaria tra gli stati, lasciando inalterati gli orbitali molecolari (e quindi anche i determinanti)

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|\Psi_K\rangle \langle \Psi_0| - |\Psi_0\rangle \langle \Psi_K|) \quad (97)$$

dove la somma corre sugli stati multideterminanti (escluso lo stato fondamentale),  $S_{K0}$  sono dei coefficienti numerici e gli stati  $\Psi$  che compaiono sono delle combinazioni lineari di determinanti di Slater  $\Phi$  (92,93). A causa della sua struttura un tale operatore viene anche chiamato operatore di spostamento in quanto se per esempio opera sullo stato  $\Psi_L$  lo trasforma nello stato  $\Psi_0$  a meno di una costante. Nello spazio dei determinanti  $\Psi_0$  rappresenta lo stato di più bassa energia mentre che gli altri stati  $\Psi_K$  sono gli stati eccitati. Si verifica che l'operatore  $\hat{S}$  è antihermitiano ( $\hat{S} = -\hat{S}^+$ )

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m | \hat{S} | \Phi_i \rangle &= \sum_{K \neq 0} S_{K0} (C_{mK} C_{i0} - C_{m0} C_{iK}) \\ \langle \Phi_i | \hat{S} | \Phi_m \rangle &= \sum_{K \neq 0} S_{K0} (C_{iK} C_{m0} - C_{i0} C_{mK}) = - \langle \Phi_m | \hat{S} | \Phi_i \rangle \end{aligned}$$

per cui l'operatore esponenziale  $e^{\hat{S}}$  è unitario e quindi applicato ad uno stato qualsiasi lascia inalterata la norma. Vediamo adesso in dettaglio l'azione di questo operatore.

L'operatore esponenziale unitario che viene usato per ruotare gli stati  $\Psi$ , applicato sullo stato fondamentale, è il seguente

$$e^{\hat{S}} |\Psi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{S}^n |\Psi_0\rangle \quad (98)$$

e possiamo analizzare la sua azione separatamente per i vari termini della serie.

$$\begin{aligned}
\hat{S} |\Psi_0\rangle &= \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|\Psi_K\rangle \langle \Psi_0| - |\Psi_0\rangle \langle \Psi_K|) |\Psi_0\rangle = \sum_{K \neq 0} S_{K0} |\Psi_K\rangle \\
\hat{S} (\hat{S} |\Psi_0\rangle) &= \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|\Psi_K\rangle \langle \Psi_0| - |\Psi_0\rangle \langle \Psi_K|) \sum_{L \neq 0} S_{L0} |\Psi_L\rangle = - \sum_{L \neq 0} (S_{L0})^2 |\Psi_0\rangle = -R^2 |\Psi_0\rangle \\
\hat{S} (\hat{S}^2 |\Psi_0\rangle) &= - \sum_{L \neq 0} (S_{L0})^2 |\Psi_0\rangle \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|\Psi_K\rangle \langle \Psi_0| - |\Psi_0\rangle \langle \Psi_K|) |\Psi_0\rangle = -R^2 \sum_{K \neq 0} S_{K0} |\Psi_K\rangle \\
\hat{S} (\hat{S}^3 |\Psi_0\rangle) &= \sum_{L \neq 0} (S_{L0})^2 \sum_{K \neq 0} (S_{K0})^2 |\Psi_0\rangle = R^4 |\Psi_0\rangle
\end{aligned}$$

dove abbiamo posto

$$R^2 = \sum_{K \neq 0} (S_{K0})^2$$

A questo punto ed eventualmente continuando a scrivere ulteriori termini della serie, si possono ricavare le formule generali

$$n \text{ pari} \quad \hat{S}^n |\Psi_0\rangle = R^n (-1)^{n/2} |\Psi_0\rangle \quad (99)$$

$$n \text{ dispari} \quad \hat{S}^n |\Psi_0\rangle = R^{n-1} (-1)^{(n-1)/2} \sum_{K \neq 0} S_{K0} |\Psi_K\rangle \quad (100)$$

per cui il risultato complessivo è

$$e^{\hat{S}} |\Psi_0\rangle = \sum_{n=0,2,4,\dots} R^n (-1)^{n/2} |\Psi_0\rangle + \sum_{n=1,3,5,\dots} R^{n-1} (-1)^{(n-1)/2} \sum_{K \neq 0} S_{K0} |\Psi_K\rangle \quad (101)$$

$$= \cos R |\Psi_0\rangle + \frac{1}{R} \sin R \sum_{K \neq 0} S_{K0} |\Psi_K\rangle \quad (102)$$

che risulta in un risultato compatto e facile da implementare. Infatti i coefficienti degli stati  $C_{mK}$  nella base dei determinati (92,93), dopo l'applicazione dell'operatore sullo stato fondamentale sono (in riferimento alle 9293)

$$C_{00} = \cos R \quad (103)$$

$$C_{K0} = \frac{1}{R} \sin R S_{K0} \quad (104)$$

per cui il nuovo stato fondamentale è

$$|\Psi_0\rangle_{new} = e^{\hat{S}} |\Psi_0\rangle = \sum_{K=0,1,2} C_{K0} |\Psi_K\rangle \quad (105)$$

che risulta essere una combinazione lineare degli stati elettronici di cui  $\Psi_0$  è lo stato fondamentale. Come esercizio possiamo verificare che lo stato  $|\Psi_0\rangle_{new}$  è correttamente normalizzato ad uno.

$$\langle e^{\hat{S}} \Psi_0 | e^{\hat{S}} \Psi_0 \rangle = \left\langle \cos R \Psi_0 + \frac{\sin R}{R} \sum_{K \neq 0} S_{K0} \Psi_K \mid \cos R \Psi_0 + \frac{\sin R}{R} \sum_{K \neq 0} S_{K0} \Psi_K \right\rangle \quad (106)$$

$$= \cos^2 R + \frac{\sin^2 R}{R^2} \sum_{K \neq 0} (S_{K0})^2 = \cos^2 R + \sin^2 R = 1 \quad (107)$$

Naturalmente questa è una verifica specifica di una proprietà generale di trasformazioni unitarie ( $S^+ = -S$ )

$$\langle e^{\hat{S}}\Psi_0 | e^{\hat{S}}\Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{S}} e^{\hat{S}} \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle$$

Una trasformazione completa di orbitali e stati si può quindi ottenere applicando entrambe le trasformazioni (96) e (105) rispettivamente agli orbitali (e quindi ai determinanti) ed agli stati. dato che gli operatori  $\hat{P}$  ed  $\hat{S}$  non commutano, si ha che una volta fissati i parametri  $S_{K0}$  e  $P_{rs}$

$$e^{\hat{P}} e^{\hat{S}} \neq e^{\hat{S}} e^{\hat{P}} \neq e^{\hat{P}+\hat{S}} \quad (108)$$

L'ordine con cui applichiamo gli operatori esponenziali sullo stato di riferimento in principio è equivalente, ma presenta diversi gradi di difficoltà. La scelta più conveniente consiste nell'applicare prima la rotazione degli stati e successivamente la rotazione degli orbitali

$$|\Psi_0(P, S)\rangle = e^{\hat{P}} e^{\hat{S}} |\Psi_0(0, 0)\rangle \quad (109)$$

## 2.1 Sviluppo in serie dell'energia

L'energia è una funzione dei parametri  $P$  ed  $S$ , per cui se abbiamo una funzione d'onda  $\Psi_0$  espansa in determinanti di Slater, a cui applichiamo le trasformazioni viste, si ottiene

$$E(P, S) = \langle \Psi_0(P, S) | H | \Psi_0(P, S) \rangle \quad (110)$$

$$= \langle e^{\hat{P}} e^{\hat{S}} \Psi_0(0, 0) | H | e^{\hat{P}} e^{\hat{S}} \Psi_0(0, 0) \rangle \quad (111)$$

$$= \langle \Psi_0 | e^{\hat{S}^+} e^{\hat{P}^+} H e^{\hat{P}} e^{\hat{S}} | \Psi_0 \rangle \quad (112)$$

$$= \langle \Psi_0 | e^{-\hat{S}} e^{-\hat{P}} H e^{\hat{P}} e^{\hat{S}} | \Psi_0 \rangle \quad (113)$$

in cui si è sfruttata la antihermitianicità degli operatori all'esponente. Adesso si applica per due volte il teorema BCH

$$E(P, S) = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{S}} \left\{ H + [H, \hat{P}] + \frac{1}{2} [[H, \hat{P}], \hat{P}] + \dots \right\} e^{\hat{S}} | \Psi_0 \rangle \quad (114)$$

e detto

$$O = H + [H, \hat{P}] + \frac{1}{2} [[H, \hat{P}], \hat{P}] + \dots \quad (115)$$

si esegue la seconda espansione BCH

$$E(P, S) = \langle \Psi_0 | O + [H, O] + \frac{1}{2} [[H, O], O] + \dots | \Psi_0 \rangle \quad (116)$$

$$= E(0, 0) + \langle \Psi_0 | [H, \hat{P}] + [H, \hat{S}] | \Psi_0 \rangle \quad (117)$$

$$+ \langle \Psi_0 | \frac{1}{2} [[H, \hat{P}], \hat{P}] + [[H, \hat{P}], \hat{S}] + \frac{1}{2} [[H, \hat{S}], \hat{S}] + \dots | \Psi_0 \rangle \quad (118)$$

ed otteniamo l'espressione dell'energia in funzione dei parametri di rotazione  $P$  ed  $S$ . Come si vede l'espansione include termini lineari, quadratici etc nei parametri variazionali. Ci possiamo chiedere adesso: nel caso in cui la funzione  $\Psi_0$  sia la funzione migliore da un punto di vista variazionale (minimo di energia) quali condizioni deve soddisfare? Evidentemente deve essere stazionaria per variazioni infinitesime dei parametri variazionali  $P_{rs}$  e  $S_{K0}$ .

### 2.1.1 Condizione di stazionarietà rispetto alla rotazione degli stati

Sviluppiamo in dettaglio il termine lineare in  $S$

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_0 \left| \left[ H, \hat{S} \right] \right| \Psi_0 \right\rangle &= \sum_{K \neq 0} S_{K0} \langle \Psi_0 \{ |\Psi_K\rangle \langle \Psi_0| - |\Psi_0\rangle \langle \Psi_K| - |\Psi_K\rangle \langle \Psi_0| + |\Psi_0\rangle \langle \Psi_K| \} \Psi_0 \rangle \\ &= 2 \sum_{K \neq 0} S_{K0} \langle \Psi_K | H | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (120)$$

Ora poiché la derivata prima dell'energia rispetto ai parametri  $S$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial S_{K0}} \right)_{0,0} = 2 \langle \Psi_K | H | \Psi_0 \rangle \quad (121)$$

deve essere nulla nel punto stazionario, si ha che la condizione di stazionarietà è

$$\langle \Psi_K | H | \Psi_0 \rangle = 0 \quad \forall K > 0 \quad (122)$$

per cui la funzione d'onda ottimizzata deve avere elementi di matrice nulli con tutti gli altri stati. Questo significa che la prima riga e la prima colonna della matrice Hamiltoniana nella base degli stati ha un unico elemento diverso da zero, l'elemento diagonale. Significa anche che  $\Psi_0$  è un autostato della matrice hamiltoniana proiettata nella base dei determinanti, infatti sviluppando la condizione di stazionarietà

$$\langle \Psi_K | H | \Psi_0 \rangle = \sum_{m,l} C_{mK} C_{l0} \langle \Phi_m | H | \Phi_l \rangle = \tilde{C}_K H C_0 = 0$$

implica che il vettore  $HC_0$  sia ortogonale a tutti i  $C_K$  ( $K > 0$ ) per cui deve essere necessariamente vero che  $HC_0 = \text{cost } C_0$  il che vuol dire che  $C_0$  è un autostato della matrice hamiltoniana proiettata nella base dei determinanti.

### 2.1.2 Condizione di stazionarietà rispetto alla rotazione degli orbitali

Consideriamo adesso il termine del primo ordine nei parametri  $P$

$$\left\langle \Psi_0 \left| \left[ H, \hat{P} \right] \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{r < s} P_{rs} \langle \Psi_0 [H, a_r^+ a_s - a_s^+ a_r] \Psi_0 \rangle \quad (123)$$

$$= \sum_{r < s} P_{rs} \langle \Psi_0 [H a_r^+ a_s - a_r^+ a_s H - H a_s^+ a_r + a_s^+ a_r H] \Psi_0 \rangle \quad (124)$$

e notando che i termini con lo stesso segno sono identici per orbitali reali

$$\left\langle \Psi_0 \left| \left[ H, \hat{P} \right] \right| \Psi_0 \right\rangle = 2 \sum_{r < s} P_{rs} \langle \Psi_0 [H, a_r^+ a_s] \Psi_0 \rangle \quad (125)$$

La derivata prima dell'energia rispetto ai parametri  $P$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial P_{rs}} \right)_{0,0} = 2 \langle \Psi_0 [H, a_r^+ a_s] \Psi_0 \rangle \quad (126)$$

deve essere nulla nel punto di minima energia per cui la condizione di stazionarietà è in questo caso

$$\langle \Psi_0 [H, a_r^+ a_s] \Psi_0 \rangle = 0 \quad \forall r, s \quad (127)$$

dove gli indici  $r, s$  corrono su tutti gli spin orbitali. Questa condizione assomiglia al teorema di Brillouin e viene infatti chiamato teorema di Brillouin generalizzato. Notare che rispetto al caso del metodo HF la condizione è un poco più complicata in quanto nel metodo MCSCF la classificazione in orbitali occupati (attivi) e vuoti (esterni) non è più possibile dato che la funzione d'onda è espressa come una combinazione di molti determinanti e ciascun spin orbitale sarà occupato in certi determinanti e vuoto in altri.

Quindi la funzione d'onda MCSCF variazionale soddisfa alle due condizioni (122) e (127). Nel caso in cui la funzione non sia ottimizzata, ovvero durante i cicli di minimizzazione dell'energia, i due gradienti non saranno nulli ed il loro valore potrà essere utilizzato per cercare il minimo della energia. Negli attuali metodi sviluppati nei più comuni codici per calcoli MCSCF si utilizzano anche le derivate seconde, che forniscono informazioni molto utili per una minimizzazione dell'energia. Il problema sempre presente nei processi di minimizzazione ripetuto a molti parametri è di rimanere intrappolati in un minimo locale che non sia il minimo assoluto dell'energia.

Analizziamo adesso con qualche dettaglio la matrice dei gradienti rispetto ai parametri  $P$  in relazione alla classificazione degli orbitali in inattivi, attivi ed esterni. Per comodità scriviamo i gradienti nel modo seguente

$$\left( \frac{\partial E}{\partial P_{rs}} \right)_{0,0} = G_{rs} = 2 \langle \Psi_0 | H a_r^+ a_s - H a_s^+ a_r | \Psi_0 \rangle \quad \forall r > s \quad (128)$$

ed usiamo simboli diversi per i tre set di orbitali:  $i, j, k$  per gli inattivi,  $x, y, z$  per gli attivi e  $a, b, c$  per gli esterni.

	inattivi	attivi	esterni
inattivi	0	$G_{xj}$	$G_{aj}$
attivi		$G_{xy}$	$G_{ax}$
esterni			0

Per prima cosa notiamo (in accordo con la tabella sopra) che la matrice  $G$  ha elementi nulli nei blocchi inattivi-inattivi ed esterni-esterni come si deduce facilmente dalla formula (128) e questo vale non solo per la funzione ottimizzata ma per qualsiasi funzione MCSCF. Per i tre blocchi fuori diagonale valgono le seguenti formule

$$G_{xj} = 2 \langle \Psi_0 | H a_x^+ a_j | \Psi_0 \rangle \quad (129)$$

$$G_{aj} = 2 \langle \Psi_0 | H a_a^+ a_j | \Psi_0 \rangle \quad \text{equiv. al teorema di Brillouin} \quad (130)$$

$$G_{ax} = 2 \langle \Psi_0 | H a_a^+ a_x | \Psi_0 \rangle \quad (131)$$

Questi gradienti saranno nulli solo per la funzione completamente ottimizzata, ma saranno diversi da zero durante il processo di minimizzazione dell'energia. Per quanto riguarda gli elementi del blocco diagonale degli orbitali attivi, valgono le stesse considerazioni, con l'eccezione del caso del Complete Active Space (CAS) in cui dimostreremo che questo blocco è nullo, anche per funzioni d'onda MCSCF non minimizzate rispetto ai parametri  $P$ . L'acronimo CAS sta

ad indicare che nello spazio degli orbitali attivi l'espansione in determinanti corrisponde ad un CI completo. Questo significa che tutte le possibili eccitazioni nello spazio degli orbitali attivi sono incluse nella espansione. Il gradiente è

$$G_{xy} = 2 \langle \Psi_0 | H a_x^+ a_y - H a_y^+ a_x | \Psi_0 \rangle \quad (132)$$

L'effetto dell'operatore di eccitazione  $a_x^+ a_y$  sullo stato  $\Psi_0$  è di originare un combinazione lineare degli stati  $\Psi_K$

$$a_x^+ a_y | \Psi_0 \rangle = \sum_m C_{m0} | a_x^+ a_y \Phi_m \rangle = \sum_{mK} C_{m0} | \Psi_K \rangle \langle \Psi_K | a_x^+ a_y \Phi_m \rangle \quad (133)$$

in cui la seconda eguaglianza è verificata solo nel caso CAS. Infatti solo in questo caso lo spazio determinantale è invariante rispetto all'azione dell'operatore  $a_x^+ a_y$ . Nel caso non CAS infatti potrebbero essere generati dei determinanti non inclusi nello spazio originale e quindi l'operatore di proiezione  $\sum_K | \Psi_K \rangle \langle \Psi_K |$  non corrisponde all'operatore identità in quello spazio. In altre parole nel caso CAS applicando un operatore di eccitazione sullo stato fondamentale si genera una funzione completamente espandibile nello spazio determinantale e quindi esprimibile anche come combinazione lineare degli stati, che sottendono allo stesso spazio funzionale. Ora se lo stato è  $\Psi_0$  è autostato dell'hamiltoniano proiettato in quello spazio determinantale, cioè vale la relazione (122) si ottiene

$$\langle \Psi_0 | H a_x^+ a_y | \Psi_0 \rangle = \sum_K \langle \Psi_0 | H | \Psi_K \rangle \langle \Psi_K | a_x^+ a_y | \Psi_0 \rangle = E_0 \langle \Psi_0 | a_x^+ a_y | \Psi_0 \rangle \quad (134)$$

Per il secondo termine della (132) valgono le stesse considerazioni per cui si arriva a

$$- \langle \Psi_0 | H a_y^+ a_x | \Psi_0 \rangle = - \sum_K \langle \Psi_0 | H | \Psi_K \rangle \langle \Psi_K | a_y^+ a_x | \Psi_0 \rangle = E_0 \langle \Psi_0 | a_y^+ a_x | \Psi_0 \rangle \quad (135)$$

Si dimostra che per funzioni d'onda reali

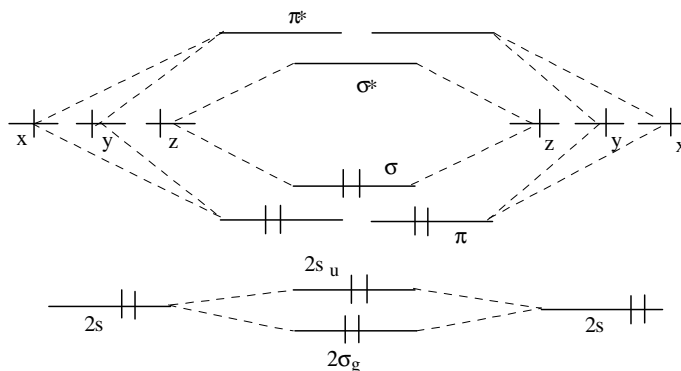
$$\langle \Psi_0 | a_y^+ a_x | \Psi_0 \rangle = \langle a_y^+ a_x \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | a_x^+ a_y \Psi_0 \rangle \quad (136)$$

per cui la somma dei contributi (134) e (135) è nulla. Deduciamo allora che se lo stato fondamentale è diagonale, cioè soddisfa alla (122), il gradiente  $G_{xy}$  è nullo nel caso CAS. Questo risultato vale anche per CI completo: una rotazione di orbitali non cambia né gli autovalori né gli autovettori dell'hamiltoniano proiettato, cioè il risultato è indipendente dalla scelta degli orbitali. Vedremo al momento opportuno che la scelta degli orbitali è invece importante nel CI troncato, in cui solo alcune classi di eccitazione sono incluse nello spazio determinantale in cui viene espansa la funzione d'onda.

Per concludere questa sezione, riassumiamo sottolineando che i gradienti importanti nel metodo CASSCF sono quelli che coinvolgono coppie di orbitali che stanno in spazi diversi (inattivi, attivi, esterni).

## 2.2 Size consistency del metodo MCSCF

Dalla discussione precedente appare evidente che il metodo MCSCF è realmente capace di supplire ai problemi del metodo Hartree-Fock che sono legati essenzialmente alla presenza di



determinanti degeneri o quasi degeneri; sarà sufficiente che tutti questi determinanti siano inclusi nello spazio determinantale. Questo metodo si presta a studiare le reazioni chimiche in cui si formano e si rompono dei legami chimici tra atomi o frammenti. Caso per caso sarà necessario includere nello spazio degli orbitali attivi tutti quegli orbitali che determinano i legami chimici che si formano e che si rompono. Come esempio consideriamo la formazione della molecola  $N_2$  dai suoi atomi. Il diagramma degli orbitali molecolari è il seguente

$$\text{configurazione atomo N} \quad (1s)^2 (2s)^2 (2p_z)^1 (2p_x)^1 (2p_y)^1$$

$$\text{configurazione molecola } N_2 \quad (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_u^*)^0 (1\pi_g^*)^0$$

$$\text{config. N+N a dist. infinita} \quad (1s_a)^2 (2s_a)^2 (2p_{za})^1 (2p_{xa})^1 (2p_{ya})^1 (1s_b)^2 (2s_b)^2 (2p_{zb})^1 (2p_{xb})^1 (2p_{yb})^1$$

Si vede che la molecola con gli atomi a distanza infinita contiene 6 orbitali semioccupati, mentre che alla distanza di equilibrio la configurazione è un guscio chiuso (doppia occupazione). Durante il processo di formazione perciò alcuni orbitali avranno numeri di occupazione frazionaria ed una buona descrizione dovrà considerare più di un determinante. È chiaro che a distanza infinita ci saranno molti determinanti degeneri che differiscono per la scelta dello spin e considerarne uno solo come nel metodo HF sarà un cattiva approssimazione. Se includiamo tutti gli orbitali riportati nello spazio attivo la funzione d'onda MCSCF sarà una buona approssimazione ed il metodo sarà size consistent. Occorre quindi una finestra di 6 orbitali in cui vanno posti 6 elettroni. È usanza definire lo spazio CAS con due numeri: (n. elettroni, n. orbitali) che in questo caso è (6,6).

## 2.3 Ridondanza dei parametri MCSCF

Come detto sopra, i parametri  $P$  ed i coefficienti  $S$  costituiscono il set di parametri variazionali da ottimizzare per ottenere la funzione d'onda che ha la minima energia. Essi costituiscono un set di parametri ridondanti nel senso che l'effetto di un operatore di rotazione può, a seconda della coppia di orbitali coinvolta, essere espresso in termini degli operatori di spostamento sugli stati. Questa ridondanza disturba il processo di minimizzazione per cui tutti i programmi MCSCF efficienti devono tenerne di conto. Il problema viene affrontato cercando di identificare un set più piccolo di parametri non ridondanti. Non approfondiremo questa questione abbastanza complicata, ma ci limiteremo con un esempio a dimostrare la ridondanza dei parametri  $P$  e  $S$  in un caso particolarmente semplificato.

Consideriamo di avere un sistema iper semplificato con due elettroni e due orbitali  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ . Vogliamo passare, attraverso la trasformazione (109) dallo stato  $|0\rangle = (\varphi_1)^2$  allo stato  $|1\rangle = (\varphi_2)^2$ . Possiamo farlo usando l'operatore di spostamento senza eseguire alcuna rotazione

di orbitali

$$\hat{S} = |1\rangle\langle 0| - |0\rangle\langle 1| \quad S_{10} = 1 \quad (137)$$

$$|0\rangle_{new} = \hat{S} |0\rangle = |1\rangle \quad (138)$$

Possiamo anche eseguire la stessa operazione attraverso una rotazione senza invocare gli operatori di spostamento. Basta costruire una rotazione opportuna ( $\theta = \pi/2$ )

$$\begin{pmatrix} |\varphi'_1\rangle \\ |\varphi'_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\varphi_1\rangle \\ |\varphi_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\varphi_2\rangle \\ |\varphi_1\rangle \end{pmatrix} \quad (139)$$

in cui in pratica si scambia la posizione dei due orbitali: il primo diventa il secondo e viceversa. La configurazione dopo la rotazione è  $|0\rangle_{new} = (\varphi'_1)^2 = (\varphi_2)^2 = |1\rangle$ . Questo semplice esempio dovrebbe convincere della ridondanza dei parametri  $P$  ed  $S$  in quanto lo stesso effetto è stato ottenuto agendo su di un set o sull'altro.