

Funzione Risposta molecolare per Perturbazioni Dinamiche

appunti per l'esame: Chimica Teorica II
corso di laurea specialistica in Chimica

Ivo Cacelli
dicembre 2007

1 Teoria perturbativa dipendente dal tempo

1.1 Hamiltoniano indipendente dal tempo

Consideriamo per adesso un hamiltoniano elettronico che non dipende dal tempo e cerchiamo di determinare l'evoluzione temporale degli stati. Supponiamo anche di conoscere le autosoluzioni stazionarie, cioè che soddisfano l'equazione

$$H\phi_n = E_n\phi_n \quad (1)$$

in cui le autofunzioni formano uno spazio vettoriale completo di funzioni ortonormali. L'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo è (in a.u. $\hbar = 1$)

$$H\Psi(x, t) = i \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (2)$$

dove x colleziona tutte le variabili spaziali e di spin su cui agisce l'operatore hamiltoniano. Immaginando di conoscere la funzione d'onda al tempo t_0 , la soluzione di questa equazione differenziale è

$$\Psi(t) = e^{-iH(t-t_0)}\Psi(t_0) \quad (3)$$

dove l'operatore esponenziale viene chiamato operatore di evoluzione temporale

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)} \quad (4)$$

e gode di diverse proprietà tra cui, la più importante è che esso è unitario per cui conserva la norma della funzione d'onda.. Se $\Psi(t_0)$ viene espressa mediante una combinazione lineare degli autostati stazionari

$$\Psi(t_0) = \sum_n C_n(t_0) \phi_n \quad \text{con } C_n(t_0) = \langle \phi_n | \Psi(t_0) \rangle \quad (5)$$

si ottiene per lo stato al tempo t

$$\Psi(t) = \sum_n C_n(t_0) e^{-iH(t-t_0)} \phi_n \quad (6)$$

$$= \sum_n C_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)} \phi_n \quad (7)$$

$$= \sum_n C_n(t) \phi_n \quad \text{con } C_n(t) = C_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)} \quad (8)$$

in cui l'evoluzione nel tempo è contenuta nei coefficienti di espansione $C_n(t)$. La loro dipendenza temporale è tuttavia determinata solo da un fattore di fase, per cui vale la relazione

$$|C_n(t)|^2 = |C_n(t_0)|^2 \quad (9)$$

La conseguenza è che la probabilità di trovare lo stato $\Psi(t)$ in un autostato stazionario non cambia nel tempo

$$P_n(t) = |\langle \phi_n | \Psi(t) \rangle|^2 = \left| \sum_p C_p(t) \langle \phi_n | \phi_p \rangle \right|^2 = |C_n(t)|^2 = |C_n(t_0)|^2 = |\langle \phi_n | \Psi(t_0) \rangle|^2 \quad (10)$$

mentre la funzione di correlazione cambia soltanto per dei fattori di fase

$$\langle \Psi(t_0) | \Psi(t) \rangle = \sum_{nm} C_m^*(t_0) C_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)} \langle \phi_m | \phi_n \rangle \quad (11)$$

$$= \sum_n |C_n(t_0)|^2 e^{-iE_n(t-t_0)} \quad (12)$$

Se al tempo t_0 il sistema si trova in uno stato puro (per esempio lo stato fondamentale)

$$\Psi(t) = e^{-iE_0(t-t_0)} \phi_0 \quad (13)$$

il sistema rimane nello stesso stato ad ogni tempo. Si dimostra facilmente che l'energia non cambia nel tempo, qualunque sia lo stato al tempo t_0

$$E(t) = \langle \Psi(t) | H | \Psi(t) \rangle \quad (14)$$

$$= \sum_n |C_n(t)|^2 E_n \quad (15)$$

$$= \sum_n |C_n(t_0)|^2 E_n = E(t_0) \quad (16)$$

Si dimostra anche che il valore di aspettazione di qualunque osservabile, il cui operatore commuta con l'hamiltoniano, non cambia nel tempo.

1.2 Hamiltoniano dipendente dal tempo

Consideriamo adesso il caso più interessante di un sistema il cui hamiltoniano dipende esplicitamente dal tempo. Per i nostri scopi è conveniente separare tale hamiltoniano in una parte indipendente dal tempo ed una dipendente dal tempo

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (17)$$

dove in generale H_0 è lo hamiltoniano molecolare mentre $V(t)$ può essere un campo elettrico o magnetico esterno. Supponiamo di disporre delle autosoluzioni stazionarie di H_0

$$H_0 \phi_n = E_n \phi_n \quad (18)$$

La funzione d'onda (dipendente dal tempo) può essere scritta inserendo anche il fattore di fase esponenziale che abbiamo visto essere presente anche nel caso di hamiltoniani indipendenti dal tempo

$$\Psi(t) = \sum_n C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n \quad (19)$$

in cui la dipendenza temporale è contenuta nei coefficienti $C_n(t)$, che costituiscono le incognite del problema. Sostituendo la (19) nella equazione di Schroedinger dipendente dal tempo (il punto sopra il simbolo indica la derivata parziale rispetto al tempo)

$$\begin{aligned} i\dot{\Psi} &= (H_0 + V)\Psi \\ i\frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n &= (H_0 + V) \sum_n C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n \\ i \sum_n \left(\dot{C}_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n - iE_n C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n \right) &= \sum_n (E_n C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n + V C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n) \end{aligned}$$

Considerando che la seconda sommatoria di sinistra è uguale alla primadi destra si ottiene

$$i \sum_n \dot{C}_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n = \sum_n V C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n \quad (20)$$

Se adesso eseguiamo il prodotto scalare con il bra $\langle \phi_k |$ otteniamo

$$i\dot{C}_k(t) e^{-iE_k t} = \sum_n V_{kn} C_n(t) e^{-iE_n t} \quad (21)$$

e definendo $\omega_{kn} = (E_k - E_n) / \hbar$ (con $\hbar = 1$) si ottiene

$$\boxed{i\dot{C}_k(t) = \sum_n V_{kn} C_n(t) e^{i\omega_{kn} t}} \quad (22)$$

Questa equazione è una equazione di un sistema di equazioni accoppiate in cui la derivata temporale di un coefficiente dipende in generale dal valore di tutti gli altri coefficienti al tempo scelto.

$$i \begin{bmatrix} dC_0/dt \\ dC_1/dt \\ dC_2/dt \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V_{00} & e^{i\omega_{01}} V_{01} & e^{i\omega_{02}} V_{02} & \cdot & \cdot \\ e^{i\omega_{10}} V_{10} & V_{11} & e^{i\omega_{12}} V_{12} & \cdot & \cdot \\ e^{i\omega_{20}} V_{20} & e^{i\omega_{21}} V_{21} & V_{22} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} \quad (23)$$

Appare evidente che il contributo di uno stato ϕ_k può cambiare nel tempo ($\dot{C}_k \neq 0$) in ragione di un accoppiamento tra lo stato ϕ_k ed un altro stato ϕ_n che contribuisce alla funzione d'onda, ovvero che ha coefficiente $C_n \neq 0$. Se a causa della interazione $e^{i\omega_{kn}} V_{kn}$ risulterà che $d|C_k|/dt > 0$ allora questo significa che c'è un trasferimento di popolazione dallo stato ϕ_n allo stato ϕ_k .

La soluzione esatta di questo sistema di equazioni è assai difficile per cui si ricorre normalmente a soluzioni approssimate basate su metodi perturbativi. Queste saranno tanto più accurate quanto più piccolo sarà il termine dipendente dal tempo $V(t)$. L'hamiltoniano viene scritto in termini di un parametro di perturbazione (che alla fine verrà posto uguale ad uno)

$$H(t) = H_0 + \lambda V(t) \quad (24)$$

ed i coefficienti della equazione (22) vengono espansi in serie di potenze di λ

$$C_k = C_k^{(0)} + \lambda C_k^{(1)} + \lambda^2 C_k^{(2)} + \dots \quad (25)$$

$$\dot{C}_k = \dot{C}_k^{(0)} + \lambda \dot{C}_k^{(1)} + \lambda^2 \dot{C}_k^{(2)} + \dots \quad (26)$$

e questa espressione viene sostituita nella equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$i \left[\dot{C}_k^{(0)} + \lambda \dot{C}_k^{(1)} + \lambda^2 \dot{C}_k^{(2)} + \dots \right] = \sum_n \left[C_k^{(0)} + \lambda C_k^{(1)} + \lambda^2 C_k^{(2)} + \dots \right] \lambda V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} \quad (27)$$

Raccogliendo i termini con la stessa potenza del parametro di perturbazione fino qui

$$\begin{aligned} \text{ordine 0} \quad & i \dot{C}_k^{(0)} = 0 \\ \text{ordine 1} \quad & i \dot{C}_k^{(1)} = \sum_n C_k^{(0)} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} \\ \text{ordine 2} \quad & i \dot{C}_k^{(2)} = \sum_n C_k^{(1)} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} \end{aligned} \quad (28)$$

L'equazione di ordine zero implica $C_k^{(0)} = \text{costante}$ nel tempo, giusto come accadrebbe nel caso in cui $V(t) = 0$. Facciamo adesso l'ipotesi che la perturbazione sia molto piccola per cui possiamo considerare solo l'equazione del primo ordine e che lo stato fondamentale (stazionario) ϕ_0 rimanga di gran lunga il più popolato tra tutti gli stati stazionari che contribuiscono alla $\Psi(t)$ secondo l'equazione (19). Quindi supponiamo che i coefficienti ad ogni tempo siano

$$C_0 = 1 \quad \text{per lo stato fondamentale} \quad (29)$$

$$C_n \simeq 0 \quad \text{per gli stati eccitati} \quad (30)$$

Questo ci permette di trascurare tutti i coefficienti C_n con $n > 0$ nel membro di destra, per cui l'equazione del primo ordine diventa assai semplice

$$i \dot{C}_n = V_{n0} e^{-i\omega_{n0}t} \quad (31)$$

Appare chiaro che l'equazione del primo ordine trascura l'accoppiamento tra gli stati eccitati, ovvero un aumento di popolazione dello stato ϕ_n può avvenire solo per transizione dallo stato fondamentale.

Con la scelta $C_0 = 1$, la funzione d'onda sembra essere non normalizzata. Si può invece dimostrare che l'errore sulla normalizzazione si realizza secondo il quadrato dei coefficienti degli stati eccitati.

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \left\langle e^{-iE_0t} \phi_0 + \sum_{n>0} C_n e^{-iE_nt} \phi_n \mid e^{-iE_0t} \phi_0 + \sum_{m>0} C_m e^{-iE_mt} \phi_m \right\rangle \quad (32)$$

$$= 1 + \sum_{n>0} |C_n|^2 \quad (33)$$

e poiché $C_n \ll 1$ l'errore avviene ad un infinitesimo di ordine superiore ai C_n . Le equazioni del primo ordine sono **disaccoppiate** e si possono integrare per qualsiasi stato eccitato stazionario ϕ_n

$$\int_{-\infty}^t dC_n = -i \int_{-\infty}^t d\tau e^{i\omega_{n0}\tau} V_{n0}(\tau) \quad (34)$$

in cui si suppone che nel limite $t = -\infty$ i coefficienti degli stati eccitati siano tutti nulli: $C_n(-\infty) = 0$ per $n > 0$. Integrando si ottiene

$$C_n(t) = -i \int_{-\infty}^t d\tau e^{i\omega_{n0}\tau} V_{n0}(\tau) + \delta_{n0} \quad (35)$$

che comprende il caso dello stato fondamentale e degli stati eccitati. Consideriamo adesso l'operatore di perturbazione e scriviamolo in una forma fattorizzata nel tempo e nello spazio

$$V(r, t) = A(r) F(t) \quad (36)$$

in cui $A(r)$ esprime il tipo di perturbazione sul sistema mentre $F(t)$ determina la dipendenza temporale e la intensità della perturbazione. Ad esempio se la perturbazione è un campo elettrico connesso alla radiazione elettromagnetica, l'energia potenziale di interazione con la molecola è $-e\phi(r, t)$ dove e è la carica dell'elettrone ($=1$ in a.u.) e $\phi(r)$ è il potenziale elettrico del campo. Se la lunghezza d'onda è sufficientemente lunga da poter eseguire l'approssimazione dipolare, allora $\phi(r, t) = -r \cdot \epsilon(t)$ dove $\epsilon(t)$ è l'intensità del campo elettrico. L'interazione è allora $r \cdot \epsilon(t) = -\mu(r) \cdot \epsilon(t)$.

Sostituendo l'espressione (36) nella (35) si ottiene

$$C_n(t) = -i \langle n | A | 0 \rangle \int_{-\infty}^t d\tau e^{i\omega_{n0}\tau} F(\tau) + \delta_{n0} \quad (37)$$

che, sostituita nella equazione (19), ci permette di scrivere la funzione d'onda perturbata al primo ordine in funzione degli elementi di matrice e di un integrale della funzione temporale della perturbazione. Riscriviamo adesso la (19) tenendo conto delle approssimazioni fatte sui coefficienti C

$$\Psi(t) = e^{-iE_0 t} \phi_0 + \sum_{n>0} C_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n \quad (38)$$

Per i nostri scopi è conveniente moltiplicare la funzione d'onda per $e^{iE_0 t}$ dato che questo fattore di fase non ha alcun effetto sul valore medio di un qualsiasi osservabile B

$$\langle B(t) \rangle = \langle e^{iE_0 t} \Psi(t) | B | e^{iE_0 t} \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t) | B | \Psi(t) \rangle \quad (39)$$

Quindi la funzione d'onda fino al primo ordine perturbativo che useremo è

$$\boxed{\Psi'(t) = e^{iE_0 t} \Psi(t) = \phi_0 + \sum_{n>0} C_n(t) e^{-i\omega_{n0} t} \phi_n} \quad (40)$$

con i coefficienti dati dalla eq.(37).

2 Funzione di risposta lineare dipendente dal tempo

I risultati appena ottenuti possono essere utilizzati per definire una funzione di risposta dinamica del sistema. Poiché abbiamo determinato la funzione d'onda perturbata al primo ordine nella perturbazione, la risposta sarà egualmente lineare nella perturbazione e sarà interamente contenuta nel cambiamento temporale dei coefficienti $C_n(t)$. Per determinare tale risposta ci chiediamo quale sarà il valore di un osservabile $B(r)$ sotto l'azione del perturbatore $V(r, t)$. Più precisamente ci interessa il cambiamento nel tempo dell'osservabile B dovuto alla perturbazione, ovvero la differenza di tale valore rispetto al caso imperturbato. Poiché il valore medio $\langle B(t) \rangle$ dipende esclusivamente dalla densità elettronica, questa domanda è del tutto equivalente a chiedersi quale sarà la variazione temporale della matrice densità del sistema, determinata dalla perturbazione $V(t)$. Schematicamente

$$A(r) F(t) \rightarrow \Psi \{C_n(t)\} \rightarrow \delta\rho(t) \rightarrow \delta \langle B(t) \rangle$$

In assenza di perturbazione, il valore medio di B è $\langle B \rangle_0 = \langle 0 | B | 0 \rangle$ poiche $\Psi'(t) = \phi_0$, e non dipende dal tempo. In presenza di perturbazione il valore medio di B è invece (trascuriamo i termini quadratici nei C_n)

$$\begin{aligned} \langle B(t) \rangle &= \langle \phi_0 + \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_{n0}t} \phi_n | B | \phi_0 + \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_{n0}t} \phi_n \rangle \\ &= \langle 0 | B | 0 \rangle + \sum_n C_n^*(t) e^{+i\omega_{n0}t} \langle n | B | 0 \rangle + \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_{n0}t} \langle 0 | B | n \rangle \end{aligned} \quad (41)$$

per cui la variazione netta del valore di aspettazione di B dovuta alla perturbazione è

$$\begin{aligned} \delta \langle B(t) \rangle &= \langle B(t) \rangle - \langle B \rangle_0 \\ &= \sum_n C_n^*(t) e^{+i\omega_{n0}t} \langle n | B | 0 \rangle + \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_{n0}t} \langle 0 | B | n \rangle \end{aligned} \quad (42)$$

Sostituiamo l'espressione (37) per i C_n

$$\begin{aligned} \delta \langle B(t) \rangle &= i \sum_n e^{+i\omega_{n0}t} \langle n | B | 0 \rangle \langle 0 | A | n \rangle \int_{-\infty}^t d\tau e^{-i\omega_{n0}\tau} F(\tau) \\ &\quad - i \sum_n e^{-i\omega_{n0}t} \langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle \int_{-\infty}^t d\tau e^{+i\omega_{n0}\tau} F(\tau) \\ &= i \int_{-\infty}^t d\tau F(\tau) \sum_n [\langle n | B | 0 \rangle \langle 0 | A | n \rangle e^{+i\omega_{n0}(t-\tau)} - \langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle e^{-i\omega_{n0}(t-\tau)}] \end{aligned} \quad (43)$$

e definendo la Funzione Risposta Lineare (FRL) come

$$R(A, B | t - \tau) = i \sum_n [\langle n | B | 0 \rangle \langle 0 | A | n \rangle e^{+i\omega_{n0}(t-\tau)} - \langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle e^{-i\omega_{n0}(t-\tau)}] \quad (44)$$

il risultato precedente viene espresso come

$$\delta \langle B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t d\tau F(\tau) R(A, B | t - \tau) \quad (45)$$

La FRL viene interpretata come un quantità che mette in relazione la fluttuazione di $\langle B \rangle$ al tempo t dovuta alla perturbazione A al tempo τ . La FRL è definita solo per $(t - \tau) > 0$. Questo si accorda con il principio di causalità secondo cui la risposta del sistema al tempo t dipende solo dagli effetti della perturbazione a tempi precedenti. Notare che la FRL dipende soltanto da $(t - \tau)$ e non dai singoli tempi. La specificità dei tempi t e τ può essere invece contenuta nella funzione $F(\tau)$ che compare nell'integrale.

È conveniente passare dalla rappresentazione temporale al quelle nelle frequenze attraverso la Trasformata di Fourier (TF, vedere Appendice). Prima di fare ciò cerchiamo di scegliere la funzione temporale $F(t)$ in modo da assicurarci che la perturbazione sia inserita con estrema gradualità in modo da evitare effetti transienti. A questo scopo introduciamo un fattore di convergenza $e^{\alpha t}$ con $\alpha \rightarrow O^+$ in modo che

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \alpha t = -\infty \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{\alpha t} = 0 \quad (46)$$

Con questa modifica, la TF della $F(t)$ è

$$F(t) = e^{\alpha t} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) e^{-i\omega t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) e^{-i(\omega + i\alpha)t} \quad (47)$$

che viene sostituita nella eq.(44) per ottenere

$$\delta \langle B(t) \rangle = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^t d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) e^{-i(\omega+i\alpha)\tau} \sum_n [B_{n0}A_{0n}e^{+i\omega_{n0}(t-\tau)} - B_{0n}A_{n0}e^{-i\omega_{n0}(t-\tau)}] \quad (48)$$

L'integrale nel tempo riguarda solo i fattori esponenziali e può essere eseguito per ogni stato ϕ_n (sfruttando la (46))

$$\int_{-\infty}^t d\tau e^{-i(\omega+i\alpha+\omega_{n0})\tau} e^{+i\omega_{n0}t} = e^{+i\omega_{n0}t} \frac{e^{-i(\omega+i\alpha+\omega_{n0})\tau}}{-i(\omega+i\alpha+\omega_{n0})} \Big|_{-\infty}^t e^{+i\omega_{n0}t} \quad (49)$$

$$= \frac{e^{-i(\omega+i\alpha)t}}{-i(\omega+i\alpha+\omega_{n0})} \quad (50)$$

$$\int_{-\infty}^t d\tau e^{-i(\omega+i\alpha-\omega_{n0})\tau} e^{-i\omega_{n0}t} = \frac{e^{-i(\omega+i\alpha)t}}{-i(\omega+i\alpha-\omega_{n0})} \quad (51)$$

che sostituite nella equazione precedente ci permettono di ottenere una relazione importante

$$\delta \langle B(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) e^{-i(\omega+i\alpha)t} \sum_n \left[\frac{B_{0n}A_{n0}}{\omega+i\alpha-\omega_{n0}} - \frac{B_{n0}A_{0n}}{\omega+i\alpha+\omega_{n0}} \right] \quad (52)$$

La parte un parentesi quadra (inclusa la sommatoria) viene chiamata Polarizzabilità Dipendente dalla Frequenza (FDP) ed è l'analoga della (44) espressa nel dominio delle frequenze. Quindi assegnato un tipo di perturbazione A con una dipendenza spettrale $f(\omega)$ è possibile determinare la variazioni del valore medio di B nel tempo. Il nome FDP deriva dalla scelta molto frequente in $A = B = -\mu$ in cui si studiano le oscillazioni del momento di dipolo in funzione della perturbazione dovuta ad un campo elettrico oscillante monocromatico. La FDP presenta dei poli nel campo complesso per $\omega = \omega_{n0} - i\alpha$ e $\omega = -\omega_{n0} - i\alpha$, ovvero nel semipiano complesso inferiore appena sotto l'asse reale.

La FDP si può analizzare in modo semplice per un caso particolare di una perturbatore monocromatico del tipo

$$V(r, t) = A(r) \cos(\omega_0 t) \quad (53)$$

cui corrisponde una trasformata di Fourier $f(\omega) = \pi [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)]$. Sostituendo questa espressione nella (52) e considerando reali gli operatori si ottiene

$$\delta \langle B(t) \rangle = \frac{1}{2} e^{-i\omega_0 t} \sum_n \left[\frac{B_{0n}A_{n0}}{\omega_0 - \omega_{n0}} - \frac{B_{n0}A_{0n}}{\omega_0 + \omega_{n0}} \right] \quad (54)$$

$$+ \frac{1}{2} e^{+i\omega_0 t} \sum_n \left[\frac{B_{0n}A_{n0}}{-\omega_0 - \omega_{n0}} - \frac{B_{n0}A_{0n}}{-\omega_0 + \omega_{n0}} \right] \quad (55)$$

$$= \cos(\omega_0 t) \sum_n \left[\frac{B_{0n}A_{n0}}{\omega_0 - \omega_{n0}} - \frac{B_{n0}A_{0n}}{\omega_0 + \omega_{n0}} \right] \quad (56)$$

Nel caso in cui la frequenza ω_0 sia molto vicina ad una energia di transizione, per esempio $\omega_0 = \omega_{10} + \Delta$ con Δ molto piccola, possiamo considerare solo il primo termine della sommatoria e trascurare il secondo termine in parentesi

$$\delta \langle B(t) \rangle = \cos(\omega_0 t) \frac{B_{01}A_{10}}{\Delta} \quad (57)$$

Questa espressione conduce ad una semplice interpretazione del fenomeno :

1) L'elemento A_{10} esprime quanto il sistema tende ad eccitarsi al primo stato eccitato, ovvero la sensibilità della transizione $\phi_0 \rightarrow \phi_1$ alla presenza del perturbatore. Il peso della eccitazione $0 \rightarrow 1$ sullo stato perturbato dipende anche dall'energia di transizione ω_{10} . Per esempio se $A_{10} = 0$ il sistema è trasparente alla perturbazione.

2) L'elemento B_{01} esprime l'entità della variazione del valore medio di B quando si popola lo stato ϕ_1 . Allo stesso modo se $B_{01} = 0$, allora la perturbazione provoca cambiamenti nel sistema, ma non ha effetto sul valore medio $\langle B \rangle$.

Potrebbe apparire curioso che la popolazione dello stato ϕ_1 si rifletta su $\langle B \rangle$ attraverso l'elemento B_{01} invece che B_{11} . Questa osservazione è in linea con lo sviluppo delle equazioni perturbative fino al primo ordine e si può spiegare così. Supponiamo che sotto l'effetto di V lo stato fondamentale perturbato sia

$$\Psi = \phi_0 + c\phi_1 \quad \text{con} \quad c \ll 1, \text{ reale} \quad (58)$$

allora il valore medio di B è

$$\langle \Psi | B | \Psi \rangle = \langle \phi_0 + c\phi_1 | B | \phi_0 + c\phi_1 \rangle \quad (59)$$

$$= B_{00} + 2cB_{01} + c^2 B_{11} \quad (60)$$

in cui si vede che la correzione principale è effettivamente determinata da B_{01} , mentre che il termine B_{11} entra in gioco ad un ordine superiore e contribuisce alla risposta quadratica, ma non alla risposta lineare.

3 Principio variazionale dipendente dal tempo

Lo sviluppo perturbativo visto nella sezione precedente è un tentativo di risolvere l'equazione temporale

$$H\Psi = i\dot{\Psi} \quad (61)$$

Purtroppo questo pur rigoroso approccio si è basato sull'ipotesi della conoscenza degli esatti autostati stazionari dell'hamiltoniano molecolare, situazione di difficile realizzazione pratica. Nei casi più comuni la funzione d'onda disponibile sarà determinata ottimizzando un set di parametri variazionali (o non) in modo da realizzare una funzione d'onda il più possibile vicina a quella esatta. In presenza di una perturbazione dinamica questi parametri subiranno delle variazioni per 'adattare' la funzione d'onda al nuovo hamiltoniano, ovvero la risposta del sistema sarà descritta dalla variazione di questi parametri. In questi casi è utile utilizzare il principio variazionale dipendente dal tempo di Frenkel

$$\left\langle \delta\Psi \left| H - i\frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (62)$$

dove $\delta\Psi$ è una variazione arbitraria della funzione d'onda, purché ortogonale a Ψ . Notare che sia H che Ψ dipendono dal tempo. Questa espressione vale non solo per la funzione d'onda esatta (che soddisfa ovviamente il principio di Frenkel), ma anche per funzioni d'onda approssimate, le cui variazioni vengono realizzate in termini di variazione di determinati parametri. In modo equivalente, si può affermare che il principio di Frenkel vale anche per funzioni d'onda ed hamiltoniani proiettati in un sottospazio di Hilbert finito.

È stato dimostrato che questo principio può essere espresso in modo equivalente definendo un funzionale (che ha le dimensioni di una energia) chiamato **azione**

$$A = \left\langle \Psi \left| H - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle \quad (63)$$

il quale è nullo ad ogni tempo per la funzione d'onda esatta. Il principio variazionale dipendente dal tempo può essere formulato anche mediante la variazione dell'azione entro un intervallo di tempo

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt A(t) = 0 \quad (64)$$

che assomiglia di più al teorema variazionale per le funzioni stazionarie. Nonostante questa vaga rassomiglianza va ricordato che questo principio non è un principio di minimo, ma un principio che aiuta a trovare un punto stazionario per la soluzione della (62), ma in generale non di minimo. Una conferma nasce dalla formula dell'azione, che in molti testi è definita con il segno cambiato rispetto alla (63).

4 Metodo Hartree–Fock dipendente dal tempo (TDHF)

4.1 Il principio di Frenkel applicato al singolo determinante

Poiché il principio di Frenkel vale anche per funzioni d'onda approssimate, esso si presta ad essere applicato al metodo Hartree-Fock dipendente dal tempo. Vogliamo studiare l'evoluzione temporale di un sistema sottoposto ad una perturbazione, sotto la condizione che ad ogni tempo la funzione d'onda sia un singolo determinante. Per applicare il principio di Frenkel dobbiamo calcolare il seguente elemento di matrice

$$\left\langle \delta \Psi \left| H - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle \quad (65)$$

con $\Psi = \|\varphi_1(x_1t) \varphi_2(x_2t) \dots \varphi_N(x_Nt)\| / \sqrt{N!}$ ovvero un singolo determinante. Poiché lo stato Ψ è espresso mediante orbitali, le variazioni $\delta \Psi$ saranno esprimibili mediante variazioni di orbitali. Una variazione potrà essere presa come φ_i che viene sostituito da $\delta \varphi_i$ per $i = 1, \dots, N$. Per rispettare il vincolo che la variazione $\delta \Psi$ sia ortogonale allo stato Ψ , $\langle \delta \Psi | \Psi \rangle = 0$, basta vincolare $\delta \varphi_i$ ad essere ortogonale a tutti gli orbitali occupati $\langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle$; quindi $\delta \varphi_i$ deve proiettarsi solo sugli orbitali vuoti. Quindi si può scrivere

$$\delta \Psi = \Psi_{\varphi_i}^{\delta \varphi_i} = a_{\delta \varphi_i}^+ a_{\varphi_i} |\Psi\rangle \quad (66)$$

Come già visto, l'elemento di matrice hamiltoniano tra un determinante singolarmente sostituito ed il determinante di Fock si può esprimere mediante l'operatore di Fock F

$$\left\langle \Psi_{\varphi_i}^{\delta \varphi_i} | H | \Psi \right\rangle = \langle \delta \varphi_i | F | \varphi_i \rangle \quad (67)$$

L'operatore $\partial/\partial t$ è a tutti gli effetti un operatore monoelettronico in quanto opera separata-

mente su ogni singolo orbitale

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-)^{\mathcal{P}} \sum_{j=1}^N \varphi_1(x_1 t) \varphi_2(x_2 t) \dots \dot{\varphi}_j(x_j t) \dots \varphi_N(x_N t) \quad (68)$$

L'espressione sopra sarebbe la stessa per un operatore monoelettronico con $h_j = \partial/\partial t$. Quindi, in accordo con le regole di Slater

$$\left\langle \Psi_{\varphi_i}^{\delta \varphi_i} \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \delta \varphi_i \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (69)$$

Ricapitolando, l'equazione di Frenkel applicata al caso di un singolo determinante è

$$\left\langle \Psi_{\varphi_i}^{\delta \varphi_i} \left| H - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle \stackrel{\Psi=SD}{=} \left\langle \delta \varphi_i \left| F - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (70)$$

che naturalmente deve essere soddisfatta per $i = 1, \dots, N$, con il vincolo $\langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$ per ogni $j = 1, \dots, N$. Queste formule sono state ricavate considerando, come di consueto, che gli orbitali occupati siano ortonormali. Questa condizione è assolutamente irrinunciabile, per cui, nel caso, occorrerà imporre dei vincoli sulla variazione degli orbitali nel tempo, in modo che la condizione di ortonormalità sia realizzata ad ogni tempo.

4.2 TD-HF senza perturbazione

Prima di considerare l'evoluzione temporale del singolo determinante di Fock sotto l'azione di una perturbazione, è utile esaminare l'evoluzione temporale in assenza di perturbazione per avere un punto di partenza nell'impostazione delle equazioni in presenza di $V(t)$. Considerando l'equazione (70) si nota che essa è banalmente soddisfatta se vale

$$\left(F - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_i(t) = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (71)$$

che può essere considerata come l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo specializzata per il caso in cui la funzione d'onda corrisponde al singolo determinante di Hartree-Fock. Supponendo di avere risolto l'equazione di Fock per gli orbitali canonici stazionari ϕ_r ($r = 1..N$ occupati, $r > N$ vuoti)

$$F \phi_r = \varepsilon_r \phi_r \quad (72)$$

si pone

$$\varphi_i(xt) = e^{-i\varepsilon_i t} \phi_i(x) \quad (73)$$

e si sostituisce nella eq.(71)

$$\left(F - i \frac{\partial}{\partial t} \right) e^{-i\varepsilon_i t} \phi_i = (\varepsilon_i - i(-i\varepsilon_i)) e^{-i\varepsilon_i t} \phi_i = 0 \quad (74)$$

che mostra come la scelta (73) conduca alla soluzione della eq.(71). Da notare che il principio di Frenkel, da cui deriva la eq.(71) vale non solo nel caso di un singolo determinante espresso in una base monoelettronica completa, ma anche nel caso di basi finite (incomplete) usualmente

impiegate nei calcoli. Quindi ciascun orbitale occupato φ_i cambia nel tempo solo mediante un proprio fattore di fase, ma non si mescola né con gli orbitali vuoti né con gli altri orbitali occupati. Gli orbitali occupati permangono quindi ortonormali nel tempo

$$\langle \varphi_i(t) | \varphi_j(t) \rangle = e^{+i\varepsilon_i t} \langle \phi_i | \phi_j \rangle e^{-i\varepsilon_j t} = \delta_{ij} \quad (75)$$

Notare che anche l'operatore di Fock non cambia nel tempo dato che l'operatore Coulombiano (ed anche di Scambio) è indipendente dal tempo

$$\hat{J}(t) = \sum_{i=1}^N \int dx_2 (1/r_{12}) e^{+i\varepsilon_i t} \phi_i^*(x_2) \phi_i(x_2) e^{-i\varepsilon_i t} = \sum_{i=1}^N \int dx_2 (1/r_{12}) \phi_i^*(x_2) \phi_i(x_2) \quad (76)$$

Tutto ciò è consistente con l'invarianza della matrice densità nel tempo

$$\rho(x, x', t) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(xt) \varphi_i^*(x't) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \phi_i^*(x') = \rho(x, x', 0) \quad (77)$$

per cui il valore medio di una qualunque osservabile non esplicitamente dipendente dal tempo, è costante nel tempo.

4.3 TD-HF con perturbazione

Con queste premesse ci accingiamo ad affrontare il problema Hartree-Fock dipendente dal tempo in cui all'hamiltoniano molecolare viene aggiunto un perturbatore dipendente dal tempo $V(t)$ che determinerà l'evoluzione temporale del sistema. Partendo dal principio di Frenkel applicato al singolo determinante (71) scriviamo

$$\left(h + G(t) + V(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_j(t) = 0 \quad (78)$$

dove h è la parte mono-elettronica e $G(t) = J(t) - K(t)$ rappresenta l'operatore di repulsione bielettronica, in cui la dipendenza temporale è determinata dal fatto che la matrice densità dipenderà dal tempo.

Supponiamo di aver risolto il problema stazionario di Hartree-Fock

$$(h + G^{(0)}) \phi_r = \varepsilon_r \phi_r \quad (79)$$

dove $G^{(0)}$ non dipende dal tempo perché è costruito con la matrice densità determinata dagli orbitali imperturbati ϕ_r che supponiamo essere funzioni reali. I primi N orbitali (quelli a più bassa energia orbitale) formano il singolo determinante di Fock in assenza di perturbazione

$$\Phi = \|\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi_N(x_N)\| / \sqrt{N!} \quad (80)$$

Cerchiamo una soluzione della (78) basandoci su metodi perturbativi e ci fermeremo alla equazione del primo ordine in modo consistente con la risposta lineare. A tale scopo sostituiamo il perturbatore $V(t)$ con $\lambda V(t)$

$$F(t) = h + G(t) + \lambda V(t) \quad (81)$$

ed espandiamo le quantità che appaiono nella (78) in potenze di λ

$$\varphi_j(\lambda t) = \varphi_j^{(0)}(t) + \lambda \varphi_j^{(1)}(t) + \lambda^2 \varphi_j^{(2)}(t) + \dots \quad (82)$$

$$G(\lambda t) = G^{(0)} + \lambda G^{(1)}(t) + \lambda^2 G^{(2)}(t) + \dots \quad (83)$$

Sostituendo nella eq.(78) si ottiene

$$\left(h + G^{(0)} + \lambda G^{(1)}(t) + \dots + \lambda V(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \left(\varphi_j^{(0)}(t) + \lambda \varphi_j^{(1)}(t) + \dots \right) = 0 \quad (84)$$

La soluzione all'ordine zero di perturbazione è

$$\left(h + G^{(0)} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_j^{(0)}(t) = 0 \quad (85)$$

che, ricordando che $G^{(0)}$ non dipende dal tempo, è soddisfatta ad ogni tempo dalla espressione (73)

$$\varphi_i^{(0)}(t) = e^{-i\varepsilon_j t} \phi_j \quad (86)$$

CONDIZIONI DI ORTONORMALITÀ Prima di scrivere l'equazione (84) al primo ordine perturbativo bisogna imporre alcune restrizioni alla variazione degli orbitali nel tempo in modo da rispettare, ordine per ordine, la condizione di ortonormalizzazione dei $\varphi_j(t)$. Scriviamo il prodotto scalare degli orbitali nel tempo

$$\langle \varphi_k(t) | \varphi_j(t) \rangle = \langle \varphi_k^{(0)} + \lambda \varphi_k^{(1)} + \dots | \varphi_j^{(0)} + \lambda \varphi_j^{(1)} + \dots \rangle \quad (87)$$

$$= \delta_{kj} + \lambda \left(\langle \varphi_k^{(0)} | \varphi_j^{(1)} \rangle + \langle \varphi_k^{(1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle \right) + \dots \quad (88)$$

per cui, affinché i due orbitali rimangano ortonormali fino al primo ordine, occorre che

$$\langle \varphi_k^{(0)}(t) | \varphi_j^{(1)}(t) \rangle = 0 \quad \forall j, k \leq N \quad (89)$$

Questo significa che la correzione al primo ordine degli orbitali occupati deve essere ortogonale a tutti gli orbitali occupati imperturbati $\varphi_j^{(0)}$, che differiscono dai ϕ_j solo per un fattore di fase (86). La correzione $\varphi_j^{(1)}$ deve quindi proiettarsi sui soli orbitali vuoti e può essere scritta come una combinazione lineare di orbitali canonici vuoti ϕ_μ . Inserendo lo stesso fattore di fase già usato per gli orbitali imperturbati di ordine zero, si scrive quindi

$$\varphi_j^{(1)}(t) = \sum_{\mu > N} P_{j\mu}(t) e^{-i\varepsilon_j t} \phi_\mu \quad (90)$$

dove i coefficienti temporali $P_{j\mu}$ sono dati da

$$P_{j\mu}(t) = \langle \phi_\mu | \varphi_j^{(1)}(t) \rangle e^{+i\varepsilon_j t} \quad (91)$$

EQUAZIONE AL PRIMO ORDINE L'equazione di Hartree-Fock dipendente dal tempo al primo ordine perturbativo è

$$\left[h + G^{(0)} - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \varphi_j^{(1)} + [G^{(1)} + V] \varphi_j^{(0)} = 0 \quad (92)$$

in cui possiamo sostituire l'espressione per gli orbitali imperturbati e perturbati

$$\sum_{\mu} \left[h + G^{(0)} - i \frac{\partial}{\partial t} \right] P_{j\mu} \phi_{\mu} e^{-i\varepsilon_j t} + [G^{(1)} + V] \phi_j e^{-i\varepsilon_j t} = 0 \quad (93)$$

$$-i \sum_{\mu} \dot{P}_{j\mu} \phi_{\mu} e^{-i\varepsilon_j t} + \sum_{\mu} [\varepsilon_{\mu} - i(-i\varepsilon_j)] P_{j\mu} \phi_{\mu} e^{-i\varepsilon_j t} + [G^{(1)} + V] \phi_j e^{-i\varepsilon_j t} = 0 \quad (94)$$

Cancellando il fattore di fase temporale, l'equazione si riduce a

$$-i \sum_{\mu} \dot{P}_{j\mu} \phi_{\mu} + \sum_{\mu} [\varepsilon_{\mu} - \varepsilon_j] P_{j\mu} \phi_{\mu} + [G^{(1)} + V] \phi_j = 0 \quad (95)$$

in cui, come di consueto, il punto sopra il simbolo indica la derivata temporale. Questa equazione contiene i coefficienti P che contengono la dipendenza dal tempo, e gli orbitali stazionari imperturbati.

OPERATORE COULOMBIANO-SCAMBIO AL PRIMO ORDINE Per continuare nello sviluppo della equazione del primo ordine consideriamo l'operatore $G^{(1)}$ che contiene l'interazione interelettronica mean-field. G dipende dalla densità di carica espressa attraverso gli orbitali occupati, i quali subiranno delle modifiche temporali a causa della perturbazione $V(t)$. Quindi anche G esprimerà in modo indiretto una dipendenza dalla perturbazione e, come già fatto, potrà essere espanso in ordini di perturbazione. Sostituiamo adesso l'espressione degli orbitali occupati di ordine zero ed uno nell'espressione di G . Nelle formule seguenti l'operatore P_{12} scambia le particelle 1 e 2 mentre $g_{12} = 1/r_{12}$; inoltre l'argomento spin-spaziale degli orbitali (non specificato per brevità) corrisponde alla variabile x_2

$$\begin{aligned} G(t) &= \sum_{k=1}^N \int dx_2 \left[\varphi_k^{(0)} + \lambda \varphi_k^{(1)} \right]^* g_{12} (1 - P_{12}) \left[\varphi_k^{(0)} + \lambda \varphi_k^{(1)} \right] \\ &= \sum_{k=1}^N \int dx_2 \varphi_k^{(0)*} g_{12} (1 - P_{12}) \varphi_k^{(0)} \\ &\quad + \lambda \sum_{k=1}^N \int dx_2 \left[\varphi_k^{(1)*} g_{12} (1 - P_{12}) \varphi_k^{(0)} + \varphi_k^{(0)*} g_{12} (1 - P_{12}) \varphi_k^{(1)} \right] + O(\lambda^2) \end{aligned} \quad (96)$$

dove l'operatore è supposto operare su una funzione generica $f(x_1)$. Dall'espressione sopra si riconosce $G^{(0)}$, che non dipende dal tempo, poiché i fattori di fase in $\varphi_k^{(0)}$ si cancellano

$$G^{(0)} = \sum_{k=1}^N \int dx_2 \phi_k^* g_{12} (1 - P_{12}) \phi_k$$

mentre che il termine lineare in λ corrisponde a $G^{(1)}$. Sostituendovi l'espressione (90) per i $\varphi_k^{(1)}$ si ottiene

$$\begin{aligned} G^{(1)}(t) &= \sum_{k=1}^N \sum_{\nu > N} P_{k\nu}^*(t) \int d2 \phi_{\nu}^* e^{i\varepsilon_k t} g_{12} (1 - P_{12}) \phi_k e^{-i\varepsilon_k t} \\ &\quad + \sum_{k=1}^N \sum_{\nu > N} P_{k\nu}(t) \int d2 \phi_k^* e^{i\varepsilon_k t} g_{12} (1 - P_{12}) \phi_{\nu} e^{-i\varepsilon_k t} \end{aligned} \quad (97)$$

dove si nota che i fattori di fase dipendenti dal tempo si cancellano, per cui l'espressione finale dell'operatore $G^{(1)}$ è

$$G^{(1)}(t) = \sum_{k=1}^N \sum_{\nu > N} \left[P_{k\nu}^*(t) \int dx_2 \phi_\nu^* g_{12} (1 - P_{12}) \phi_k + P_{k\nu}(t) \int d2 \phi_k^* g_{12} (1 - P_{12}) \phi_\nu \right] \quad (98)$$

la cui dipendenza dal tempo è interamente contenuta nei parametri $P(t)$.

EQUAZIONI FINALI TD-HF Sostituiamo l'espressione di $G^{(1)}$ nella equazione del primo ordine (95) e facciamo il prodotto scalare con l'orbitale ϕ_σ , dopodiché σ lo rinominiamo μ

$$-i\dot{P}_{j\mu}(t) + [\varepsilon_\mu - \varepsilon_j] P_{j\mu}(t) + \sum_{k\nu} P_{k\nu}^*(t) \langle \mu\nu || jk \rangle + \sum_{k\nu} P_{k\nu}(t) \langle \mu k || j\nu \rangle + V_{\mu j}(t) = 0 \quad (99)$$

Questa equazione differenziale esprime gli effetti della perturbazione sulla funzione d'onda che, come specificato in precedenza, rimane un singolo determinante ad ogni tempo, per cui corrisponde all'equazione di Hartree-Fock dipendente dal tempo (TDHF). Nel gergo comune della chimica teorica però la parola TDHF si riferisce alla risposta lineare del sistema descritto da un singolo determinante di Slater nel metodo Hartree-Fock. Dato che ci siamo arrestati al primo ordine, la perturbazione compare alla prima potenza e l'eq. (99) si presta ad essere trasformata nelle equazioni della risposta lineare dipendente dalla frequenza. Per questo scriviamo la (99) nella sua trasformata di Fourier. Ricordiamo che se

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} f(\omega)$$

allora valgono le seguenti corrispondenze (si veda l'appendice per la dimostrazione):

$$\begin{aligned} F(t) &\leftrightarrow f(\omega) & F^*(t) &\leftrightarrow f^*(-\omega) \\ \dot{F}(t) &\leftrightarrow -i\omega f(\omega) & \dot{F}^*(t) &\leftrightarrow -i\omega f^*(-\omega) \end{aligned}$$

Dalla equazione (99) e dalla sua complessa coniugata si ottiene

$$[\varepsilon_\mu - \varepsilon_j - \omega] P_{j\mu}(\omega) + \sum_{k\nu} P_{k\nu}^*(-\omega) \langle \mu\nu || jk \rangle + \sum_{k\nu} P_{k\nu}(\omega) \langle \mu k || j\nu \rangle + V_{\mu j}(\omega) = 0 \quad (100)$$

$$[\varepsilon_\mu - \varepsilon_j + \omega] P_{j\mu}^*(-\omega) + \sum_{k\nu} P_{k\nu}(\omega) \langle \mu\nu || jk \rangle + \sum_{k\nu} P_{k\nu}^*(-\omega) \langle \mu k || j\nu \rangle + V_{\mu j}^*(-\omega) = 0 \quad (101)$$

Definendo adesso le matrici

$$M_{j\mu, k\nu} = \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} (\varepsilon_\mu - \varepsilon_j) + \langle \mu k || j\nu \rangle \quad (102)$$

$$Q_{j\mu, k\nu} = \langle \mu\nu || jk \rangle \quad (103)$$

che sono reali e simmetriche, l'equazione ultima può essere riscritta come

$$\sum_{k\nu} (M_{j\mu, k\nu} - \omega \delta_{jk} \delta_{\mu\nu}) P_{k\nu}(\omega) + \sum_{k\nu} Q_{j\mu, k\nu} P_{k\nu}^*(-\omega) = -V_{\mu j}(\omega) \quad (104)$$

$$\sum_{k\nu} Q_{j\mu, k\nu} P_{k\nu}(\omega) + \sum_{k\nu} (M_{j\mu, k\nu} + \omega \delta_{jk} \delta_{\mu\nu}) P_{k\nu}^*(-\omega) = -V_{\mu j}^*(-\omega) \quad (105)$$

ed ancora, in forma matriciale

$$\begin{bmatrix} M - I\omega & Q \\ Q & M + I\omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P(\omega) \\ P^*(-\omega) \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} V(\omega) \\ V^*(-\omega) \end{bmatrix} \quad (106)$$

Notare che le matrici M e Q hanno dimensione $N_{occ} * N_{vuoti}$. Abbiamo quindi ottenuto un sistema di equazioni lineari dipendenti dalla frequenza della perturbazione che possono essere risolte attraverso un'inversione di matrice o attraverso metodi iterativi. La matrice caratteristica del sistema contiene quantità molecolari (che hanno cioè nessun riferimento alla particolare perturbazione) e costituisce quindi la **risposta lineare Hartree-Fock** ad una qualsiasi perturbazione esterna. Per mettere in relazione questa equazione e la (99) con l'espressione generale della funzione risposta del sistema, occorre ancora vedere come si calcola il valore di un osservabile qualsiasi quando la funzione d'onda di Hartree-Fock evolve nel tempo sotto l'effetto della perturbazione.

4.4 Relazione dei coefficienti P con la matrice densità

Per calcolare il valore di un osservabile nel tempo occorre conoscere la matrice densità al variare del tempo. In accordo con la trattazione perturbativa essa potrà essere espansa in ordini di perturbazione

$$\rho(x, x', t) = \rho^{(0)}(x, x', t) + \lambda \rho^{(1)}(x, x', t) + \dots \quad (107)$$

Dato che la funzione d'onda è un singolo determinante, la matrice densità dipendente dal tempo si scrive come

$$\begin{aligned} \rho(x, x', t) &= \sum_{j=1}^N \varphi_j(x, t) \varphi_j^*(x', t) \\ &= \sum_{j=1}^N \left(\varphi_j^{(0)}(x, t) + \lambda \varphi_j^{(1)}(x, t) \right) \left(\varphi_j^{(0)}(x', t) + \lambda \varphi_j^{(1)}(x', t) \right)^* \\ &= \sum_{j=1}^N \varphi_j(x, t) \varphi_j^{(0)*}(x', t) + \lambda \sum_{j=1}^N \left[\varphi_j^{(0)}(x, t) \varphi_j^{(1)*}(x', t) + \varphi_j^{(1)}(x, t) \varphi_j^{(0)*}(x', t) \right] + \dots \end{aligned}$$

dove i contributi all'ordine zero ed uno sono facilmente identificabili. Sostituendo l'espressione (90) per gli orbitali dipendenti dal tempo e notando ancora che i fattori di fase dipendenti dal tempo si cancellano, si ottiene

$$\begin{aligned} \rho^{(0)}(x, x') &= \sum_j \phi_j(x) \phi_j^*(x') \\ \rho^{(1)}(x, x', t) &= \sum_{j\mu} [P_{j\mu}(t) \phi_\mu(x) \phi_j^*(x') + P_{j\mu}^*(t) \phi_j(x) \phi_\mu^*(x')] \end{aligned}$$

dove solo la $\rho^{(1)}$ dipende dal tempo. Notiamo quindi che gli unici elementi non nulli della $\rho^{(1)}$ sono in corrispondenza di coppie orbitali vuoti - orbitali occupati, ed in particolare se $\rho^{(1)}(x, x', t)$ viene espansa nella base degli orbitali stazionari

$$\rho^{(1)}(x, x', t) = \sum_{rs} D_{rs}(t) \phi_r(x) \phi_s^*(x') \quad (108)$$

$$D_{j\mu}(t) = P_{j\mu}^*(t) \quad D_{\mu j}(t) = P_{j\mu}(t) \quad D_{jk}(t) = 0 \quad D_{\mu\nu}(t) = 0 \quad (109)$$

per cui i coefficienti P altro non sono che gli elementi della matrice densità perturbata al primo ordine. Passando alla rappresentazione delle frequenze

$$\rho^{(1)}(x, x', \omega) = \sum_{j\mu} [P_{j\mu}(\omega) \phi_\mu(x) \phi_j^*(x') + P_{j\mu}^*(-\omega) \phi_j(x) \phi_\mu^*(x')] \quad (110)$$

La conoscenza dei coefficienti P permette di calcolare la variazione del valore medio di un osservabile B nel tempo causato dalla perturbazione

$$\delta \langle B(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega t} \int dx B(x) \rho^{(1)}(x, x', \omega) \quad (111)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega t} \sum_{j\mu} [P_{j\mu}(\omega) B_{j\mu} + P_{j\mu}^*(-\omega) B_{\mu j}] \quad (112)$$

confrontano con l'espressione generale della polarizzabilità dipendente dalla frequenza (52) notiamo che la risposta lineare a livello Hartree-Fock implica la considerazione degli stati singolarmente eccitati rispetto al problema stazionario (79). Infatti gli elementi di matrice di B che contribuiscono a $\delta \langle B(t) \rangle$ possono essere pensati come gli elementi di matrice tra il determinante imperturbato Φ (80) e determinanti singolarmente eccitati Φ_j^μ (B è supposto reale)

$$B_{j\mu} = \langle \Phi | B | \Phi_j^\mu \rangle = \langle \Phi | B | a_\mu^+ a_j \Phi \rangle \quad (113)$$

Gli elementi $P_{j\mu}$ includeranno tutti gli effetti della perturbazione sulla densità del sistema, che sarà generata nel tempo da combinazioni lineari del determinante imperturbato e di determinanti singolarmente eccitati.

L'APPROSSIMAZIONE DIAGONALE Un'approssimazione abbastanza drastica, ma utile per vedere alcuni dettagli del calcolo, consiste nel considerare diagonale la matrice M e nulla la matrice Q

$$M_{j\mu, k\nu} = M_{j\mu, j\mu} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} \quad Q_{j\mu, k\nu} = 0 \quad (114)$$

in modo da poter invertire facilmente la matrice caratteristica del sistema di equazioni lineari (106), ottenendo

$$P_{j\mu}(\omega) = \frac{A_{\mu j}}{\omega - (\varepsilon_\mu - \varepsilon_j - \langle \mu j || j \mu \rangle)} f(\omega) \quad (115)$$

Notare che gli elementi diagonali della matrice M esprimono l'energia di eccitazione dei determinanti singolarmente eccitati

$$|\Phi_j^\mu\rangle = a_\mu^+ a_j |\Phi\rangle \quad (116)$$

$$\langle \Phi_j^\mu | H_0 | \Phi_j^\mu \rangle - \langle \Phi | H_0 | \Phi \rangle = E_j^\mu - E_0 = \varepsilon_\mu - \varepsilon_j - \langle \mu j || j \mu \rangle = \Delta E_j^\mu \quad (117)$$

dove H_0 è l'hamiltoniano molecolare senza la perturbazione. La funzione risposta, nella **approssimazione diagonale**, può quindi essere espressa nella forma di una FDP (52)

$$\delta \langle B(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int d\omega f(\omega) e^{-i\omega t} \sum_{j\mu} \left[\frac{\langle \Phi | B | \Phi_j^\mu \rangle \langle \Phi_j^\mu | A | \Phi \rangle}{\omega - \Delta E_j^\mu} - \frac{\langle \Phi | A | \Phi_j^\mu \rangle \langle \Phi_j^\mu | B | \Phi \rangle}{\omega + \Delta E_j^\mu} \right] \quad (118)$$

in cui gli unici stati che compaiono sono le singole eccitazioni. Questa approssimazione corrisponde ad un reale sistema monoelettronico oppure, nel caso dello hamiltoniano di Fock a considerare il termine G come statico, ovvero $G = G^{(0)}$.

POLARIZZABILITÀ NELL'APPROSSIMAZIONE DIAGONALE Facciamo un esempio in cui la perturbazione ha una forma definita e vediamo di calcolare il valore di $\delta \langle B(t) \rangle$. Prendiamo una perturbazione monocromatica oscillante

$$V(x, t) = A(x) \cos(\omega_0 t) \quad (119)$$

la cui rappresentazione nel campo delle frequenze è

$$V(x, t) = \pi A(x) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (120)$$

Per calcolare i coefficienti $P_{j\mu}$ dall'equazione (106) utilizziamo l'approssimazione diagonale

$$P_{j\mu}(\omega) = \pi \frac{A_{\mu j}}{\omega - \Delta E_j^\mu} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (121)$$

$$= \pi \frac{A_{\mu j}}{\omega - \Delta E_j^\mu} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (122)$$

Possiamo adesso sostituire questo risultato nella eq. (112) e supponendo ancora che gli operatori A e B siano reali, otteniamo

$$\begin{aligned} \delta \langle B(t) \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{j\mu} \int d\omega e^{-i\omega t} A_{\mu j} B_{j\mu} \left[\frac{1}{\omega - \Delta E_j^\mu} - \frac{1}{\omega + \Delta E_j^\mu} \right] [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j\mu} A_{\mu j} B_{j\mu} \left\{ e^{-i\omega_0 t} \left[\frac{1}{\omega_0 - \Delta E_j^\mu} - \frac{1}{\omega_0 + \Delta E_j^\mu} \right] + e^{+i\omega_0 t} \left[\frac{1}{-\omega_0 - \Delta E_j^\mu} - \frac{1}{-\omega_0 + \Delta E_j^\mu} \right] \right\} \\ &= \sum_{j\mu} A_{\mu j} B_{j\mu} \left[\frac{1}{\omega - \Delta E_j^\mu} - \frac{1}{\omega + \Delta E_j^\mu} \right] \cos(\omega_0 t) \\ &= \sum_{j\mu} \frac{2\Delta E_j^\mu A_{\mu j} B_{j\mu}}{\omega^2 - \Delta E_j^\mu} \cos(\omega_0 t) \end{aligned} \quad (123)$$

Nel caso in cui ci interessa la polarizzabilità per esempio lungo l'asse z , si pone $A = -\mu_z$ (interazione col campo elettrico) e $B = \mu_z$ (osservabile momento di dipolo) per cui

$$\delta \langle \mu_z \rangle = - \sum_{j\mu} \frac{2\Delta E_j^\mu |Z_{\mu j}|^2}{\omega_0^2 - (\Delta E_j^\mu)^2} \cos(\omega_0 t) \quad (124)$$

con $Z_{\mu j} = \langle \phi_\mu | z | \phi_j \rangle$. La polarizzabilità dipendente dalla frequenza è

$$\alpha_{zz}(\omega) = \sum_{j\mu} \frac{2\Delta E_j^\mu |Z_{\mu j}|^2}{(\Delta E_j^\mu)^2 - \omega^2} \quad (125)$$

sempre nella approssimazione diagonale della funzione risposta lineare di Hartree-Fock. Val la pena di notare che questa formula vale anche nel caso statico, in cui cioè $\omega \rightarrow 0$.

5 Equazioni di Kohn-Sham dipendenti dal tempo

Le equazioni di Kohn-Sham dipendenti dal tempo si basano su un teorema fondamentale del metodo TD-DFT dimostrato negli anni 80 e dovuto a Runge e Gross.

5.1 Teorema di Runge-Gross

Il teorema di Runge-Gross è l'estensione del primo teorema di Hohenberg-Kohn al caso in cui il potenziale esterno dipende dal tempo. Supponiamo di avere un hamiltoniano dipendente dal tempo

$$H = T + V(t) + W \quad (126)$$

dove T e W sono gli operatori di energia cinetica e di repulsione inter-elettronica, mentre che $V(t) = \sum_{i=1}^N v(r_i)$ è un potenziale monoelettronico che comprende sia l'attrazione nucleare che una parte che dipende esplicitamente dal tempo. Una volta che siano verificate le seguenti condizioni:

- 1) Lo stato iniziale $\Psi(t_0)$ è fissato e, conseguentemente, anche la densità risultante $\rho(t_0)$
- 2) Il potenziale $V(t)$ è espandibile nel tempo in serie di potenze di Taylor attorno a t_0

$$v(r, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n v(r, t)}{\partial t^n} \right)_{t_0} (t - t_0)^n \quad (127)$$

3) Assegniamo due potenziali esterni $v(r, t)$ e $v'(r, t)$ che ad ogni tempo differiscono non solo per una funzione temporale ma anche per una funzione spaziale

$$v(r, t) - v'(r, t) \neq f(t) \quad (128)$$

$$v(r, t) - v'(r, t) = f(r, t) \quad (129)$$

per cui, ad ogni tempo, differiscono per una funzione spaziale diversa da una costante.

allora

le densità $\rho(t)$ e $\rho'(t)$ che risultano dall'evoluzione temporale dallo stesso $\Psi(t_0)$ sono sempre differenti. Schematicamente, indicando con τ tutti i tempi antecedenti a t ,

$$\Psi(t_0), v(r, \tau) \xRightarrow{\text{evol temp}} \rho(r, t) \quad (130)$$

$$\Downarrow \quad \Downarrow \quad (131)$$

$$\Psi(t_0), v'(r, \tau) \xRightarrow{\text{evol temp}} \rho'(r, t) \quad (132)$$

La dimostrazione è piuttosto lunga e verrà fornita in una apposita appendice. Si può comunque dire che si basa sulla equazione di continuità e sull'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo.

La conseguenza importante di questo teorema è che esiste una corrispondenza 1:1 (map, iniettiva) tra il potenziale v e la densità ρ entrambi dipendenti dal tempo, per cui si tratta di una estensione del primo teorema di Hohenberg-Kohn al caso di hamiltoniani dipendenti dal

tempo. Infatti mentre il primo teorema di HK stabilisce una corrispondenza tra v e ρ diciamo al tempo t_0 , il teorema di RG lo estende a tempi successivi. Schematicamente

$$\begin{array}{ll} \text{HK-1} & \rho(t_0) \rightleftharpoons v(t_0) \quad \text{ad un certo tempo} \\ \text{RG} & \rho(t) \rightleftharpoons v(t') \quad \text{ad ogni tempo } t_0 < t' < t \end{array} \quad (133)$$

Un'ulteriore conseguenza di questa corrispondenza che permane nel tempo è la seguente. Poiché una volta fissato lo stato $\Psi(t_0)$, il potenziale $v(t)$ determina univocamente $\Psi(t)$ ad ogni tempo (attraverso la $H\Psi = i\partial\Psi/\partial t$), allora esiste pure una corrispondenza 1:1 tra Ψ e ρ , dato che entrambi hanno una corrispondenza 1:1 con il potenziale esterno. Quindi si può scrivere, schematicamente

$$\Psi(t_0), v(\tau) \xrightarrow{\text{evol temp}} \Psi(t) \rightarrow \rho(t) \quad (134)$$

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & & \downarrow \\ & \text{---} \longleftarrow \text{Runge Gross} \longrightarrow & \end{array} \quad (135)$$

$$\text{---} \longleftarrow \text{Runge Gross} \longrightarrow \text{---} \quad (136)$$

in cui si è cercato di mostrare che il teorema di Runge-Gross e l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo permettono di chiudere le corrispondenze 1:1. Poiché ρ determina v che a sua volta determina Ψ , allora ρ determina Ψ . Quindi si può scrivere la dipendenza funzionale $\Psi[\rho]$ che va intesa così: la densità determina univocamente la funzione d'onda, a meno di problemi di v -rappresentabilità. Naturalmente occorre ricordare che il passaggio $\rho \rightarrow \Psi$ è sempre determinato a meno di un fattore di fase, per cui, in virtù del teorema di Runge-Gross, la corretta forma di corrispondenza è

$$\Psi(t) = e^{-\eta(t)} \Psi[\rho, \Psi(t_0)](t) \quad (137)$$

in luogo della forma tradizionale basata sull'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$\Psi(t) = \Psi[v, \Psi(t_0)](t) \quad (138)$$

Ai fini del calcolo del valore medio di osservabili il fattore di fase $\eta(t)$ non ha alcun effetto poiché, per osservabili monoelettroniche,

$$\langle \Psi(t) | O | \Psi(t) \rangle = \int dr O(r) \rho(rt) \quad (139)$$

mentre che per osservabili più complesse deve esistere un funzionale di $\rho(rt)$ che produce il corretto valore medio dell'osservabile.

Nei casi di interesse lo stato al tempo iniziale $\Psi(t_0)$ è lo stato fondamentale stazionario del sistema, per cui la dipendenza nella (137) da tale stato può essere omessa e considerata implicita (occorre però che tale stato non sia degenere). Quindi il valore medio di un osservabile dipenderà solamente dal potenziale dipendente dal tempo.

5.2 L'azione come funzionale della densità

Come già accennato in una sezione precedente, per il caso dipendente dal tempo non esiste un teorema variazionale analogo a quello indipendente dal tempo (su cui si basa il primo teorema HK) che stabilisce una relazione sulla minima energia. Esiste il principio variazionale di Frenkel

(62) che stabilisce una condizione di stazionarietà, ma non di minimo. Una forma equivalente al principio di Frenkel è la formulazione attraverso l'azione (63)

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi \left| H - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle = \text{stazionaria} \quad (140)$$

Esplicitando la dipendenza funzionale dell'azione dalla funzione d'onda, la corrispondente equazione di Eulero è

$$\delta A [\Psi] = 0 \quad (141)$$

Per il caso DFT la funzione d'onda è determinata dalla densità (137) per cui l'azione può essere espressa come un funzionale della densità nel tempo

$$A [\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi [\rho] (t) \left| H - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi [\rho] (t) \right\rangle \quad (142)$$

In generale l'azione sarà scrivibile in forma generale come un funzionale in cui compare un integrale nello spazio e nel tempo

$$A [\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \int dr f (\rho, \partial \rho / \partial t, \nabla \rho, r, t) \quad (143)$$

ed in cui la forma esatta della funzione f è sconosciuta. Le ultime due espressioni presentano una stretta analogia con il caso indipendente dal tempo in cui l'energia è espressa come un funzionale di ρ . Le (142,143) costituiscono la conseguenza finale del teorema di RG: $A [\rho]$ prende il posto di $E [\rho]$ nel caso in cui il potenziale esterno dipende dal tempo. Le variazioni dell'azione vanno allora prese rispetto alla densità e l'equazione di Eulero scritta in riferimento alla densità

$$\frac{\delta A [\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (144)$$

L'azione può essere splittata in due parti

$$A [\rho] = V [\rho] + B [\rho] \quad (145)$$

di cui il primo termine è un funzionale noto, mentre il secondo è incognito

$$V [\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \int dr v (rt) \rho (rt) \quad (146)$$

$$B [\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi \left| T + W - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle \quad (147)$$

In virtù del teorema di RG eq. (137), $B [\rho]$ è **un funzionale universale** di $\rho (rt)$, nel senso che la forma funzionale non dipende dalla specificità di $v (rt)$, che contiene la specificità del sistema e del potenziale dipendente dal tempo. In altre parole $B [\rho]$ deve avere la medesima dipendenza da $\rho (rt)$, qualsiasi sia il potenziale $v (rt)$. $B [\rho]$ gioca il ruolo del funzionale di HK $F_{HK} [\rho]$ nel caso di dipendenza temporale.

La condizione di stazionarietà è allora

$$\frac{\delta A [\rho]}{\delta \rho} = v (rt) + \frac{\delta B [\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (148)$$

e costituisce un'equazione che verrà usata per determinare la $\rho (rt)$. Nel caso in cui si conosca l'esatta espressione di $B [\rho]$, l'esatta densità potrà essere determinata.

5.3 Equazione di Kohn-Sham dipendente dal tempo

Come per il caso indipendente dal tempo, si assume che esista un potenziale mono-elettronico $v_s(rt)$ tale che AD OGNI TEMPO dia origine ad una densità $\rho_s(rt)$ che sia identica alla $\rho(rt)$ del sistema interagente reale. Schematicamente

$$\text{esiste un } v_s(rt) \rightarrow h_s = -\nabla^2/2 + v_s \rightarrow \Psi_s \rightarrow \rho_s = \rho \quad (149)$$

in cui Ψ_s è lo stato fondamentale del sistema non interagente. L'esistenza di v_s costituisce il problema della v -rappresentabilità dipendente dal tempo e, come nel caso indipendente dal tempo, non è stata dimostrata in modo generale. Si assume comunque che una tale funzione $v_s(rt)$ esista. Poiché Ψ_s è un singolo determinante di Slater costruito con i primi N spin-orbitali, la densità è scrivibile in forma semplice, con l'ausilio degli orbitali dipendenti dal tempo di Kohn-Sham

$$\rho(rt) = \rho_s(rt) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(rt)|^2 \quad (150)$$

SISTEMA NON INTERAGENTE Per il sistema non interagente, l'equazione di KS dipendente dal tempo si può ricavare dal principio di Frenkel, in modo analogo alla equazione di Hartree-Fock (71). Supponendo di conoscere il potenziale efficace v_s tale equazione è

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(rt) \right] \varphi_i(rt) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(rt) \quad (151)$$

In accordo alla (145), l'azione assume l'espressione ($\rho = \rho_s$)

$$A_s[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi_s \left| T + V_s - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi_s \right\rangle \quad (152)$$

$$= B_s[\rho] + \int_{t_0}^{t_1} dt \int dr v_s(rt) \rho(rt) \quad (153)$$

dove B_s è ancora un *funzionale universale* dato da

$$B_s[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi_s \left| T - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi_s \right\rangle = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (154)$$

e che può essere calcolato senza difficoltà sfruttando la conoscenza di $\Psi_s(t)$ costruito attraverso l'evoluzione temporale (151) dei primi N spin-orbitali. Quindi l'equazione di Eulero è

$$\frac{\delta A_s[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \rho} + v_s(rt) = 0 \quad (155)$$

che stabilisce per il sistema non interagente, un legame tra il potenziale efficace e l'azione

$$v_s(rt) = -\frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \rho} \quad (156)$$

Il potenziale efficace è perciò univocamente determinato dalla densità, in base al teorema di RG.

SISTEMA INTERAGENTE Nel sistema interagente è presente anche il termine bi-elettronico dell'hamiltoniano, per cui, in modo analogo al caso non interagente, e in accordo con la (145), si può scrivere

$$A[\rho] = B[\rho] + \int dt \int dr v(rt) \rho(rt) \quad (157)$$

dove $B[\rho]$ è dato dalla (147). Per comodità abbiamo ommesso i limiti di integrazione temporale che sono sempre t_0 e t_1 . Si possono adesso eseguire una serie di operazioni analoghe a quelle della trattazione di KS indipendente dal tempo cercando di isolare i funzionali noti e raggruppando quelli incogniti in un unico termine. Ricordare però che adesso stiamo trattando della quantità azione (energia*tempo) e non di energie. Tra i funzionali noti possiamo includere l'azione che include la repulsione Coulombiana classica J , definita da

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int dt \int dr_1 \int dr_2 \rho(r_1 t) \rho(r_2 t) / r_{12} \quad (158)$$

Riprendendo la (157), la partizione dei funzionali procede nel seguente modo

$$A[\rho] = V[\rho] + B[\rho] \quad (159)$$

$$= V[\rho] + B_s[\rho] + J[\rho] + \underbrace{B[\rho] - B_s[\rho] - J[\rho]} \quad (160)$$

$$= V[\rho] + B_s[\rho] + J[\rho] + A_{xc}[\rho] \quad (161)$$

Il funzionale A_{xc} (xc sta per scambio (exchange) correlazione) include tutti i termini complicati non classici e/o incogniti, in analogia con il termine E_{xc} della trattazione indipendente dal tempo

$$A_{xc}[\rho] = B[\rho] - B_s[\rho] - J[\rho] \quad (162)$$

Possiamo svilupparlo nei singoli termini, utilizzando le espressioni (147,154), per ottenere

$$A_{xc}[\rho] = \int dt \left\{ \left\langle \Psi \left| T + W - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi_s \left| T - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi_s \right\rangle - J[\rho] \right\} \quad (163)$$

in cui appare evidente la complessità del funzionale. Come si vede A_{xc} include

- 1) la differenza tra l'energia cinetica esatta e l'energia cinetica del sistema interagente,
- 2) la parte quantistica della repulsione inter-elettronica, che è aspettata essere la parte più rilevante,
- 3) gli effetti della derivata temporale determinati dalla differenza tra la funzione d'onda del sistema reale e quella del sistema non interagente.

A questo punto si può scrivere l'equazione di Eulero, ricordando la (156)

$$\frac{\delta A}{\delta \rho(rt)} = \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta B_s}{\delta \rho} + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho} \quad (164)$$

$$= v - v_s + v_J + f_{xc} = 0 \quad (165)$$

con ovvie associazioni, in cui tutti i potenziali dipendono dal tempo. Da questa si può ricavare l'espressione di v_s

$$v_s = v + v_J + f_{xc} \quad (166)$$

che inseriamo nell'equazione di Kohn-Sham dipendente dal tempo (TD-KS)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(rt) + v_J(rt) + f_{xc}(rt) \right] \varphi_i(rt) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(rt) \quad (167)$$

Dei tre potenziali presenti v e f_{xc} dipendono esplicitamente dal tempo, mentre che v_J dipende implicitamente dal tempo attraverso in quanto include la densità nella sua espressione

$$v_J(r_1t) = \frac{\delta J}{\delta \rho(r_1t)} = \int dr_2 \rho(r_2t) / r_{12} \quad (168)$$

Gli effetti di scambio-correlazione sono inclusi in $f_{xc} = \delta A_{xc} / \delta \rho$. L'equazione TD-KS è perciò esatta solo formalmente, visto che l'esatta forma del funzionale A_{xc} non è nota e viene approssimata in vari modi a diverso livello di accuratezza.

5.3.1 La approssimazione adiabatica (AA)

Una approssimazione che viene usualmente eseguita è la cosiddetta adiabatic local density approximation (ALDA) o più semplicemente adiabatic approximation (AA), che si basa sull'ipotesi che la densità cambi lentamente nel tempo. Secondo la AA, l'azione viene scritta utilizzando il funzionale dell'energia di scambio - correlazione usato nell'equazione di KS indipendente dal tempo

$$A_{xc}[\rho] = \int dt E_{xc}[\rho(t)] \quad (169)$$

e va intesa nel modo seguente

$$A_{xc}[\rho] = \int dt \int dr f[\rho(rt)] = \int dt E_{xc}(t) \quad (170)$$

dove, cioè, il funzionale E_{xc} viene considerato una funzione implicita del tempo, nel senso che tale dipendenza è determinata dalla dipendenza temporale della densità. Questo significa che per calcolare A_{xc} occorre calcolare E_{xc} ad ogni tempo e integrare nel tempo i valori ottenuti $E_{xc}(t)$. Si può operare in questo modo semplificato (separando le integrazioni nello spazio e nel tempo) poiché il funzionale E_{xc} non contiene alcun riferimento al tempo, e quindi il suo cambiamento nel tempo, come già detto, deriva esclusivamente dal fatto che la densità cambia nel tempo. Utilizzando l'espressione di A_{xc} nella AA, si ottiene (con alcuni passaggi formali non riportati)

$$f_{xc}(rt) = \frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho(rt)} \cong \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(rt)} = v_{xc}(rt) \quad (171)$$

che mostra come alla fine, nella equazione TD-KS venga incluso il potenziale di scambio - correlazione usato nell'equazione di KS indipendenti dal tempo. A costo di ripeterci, va detto che nel caso della AA e analogamente a v_J , v_{xc} dipende dal tempo solo in quanto viene calcolato con densità dipendenti dal tempo. Questo significa che ad un determinato tempo t_1 , $v_{xc}(t_1)$ dipende solo dalla $\rho(t_1)$ e non dalla storia passata del sistema, ovvero dalla ρ a tempi precedenti. Nella AA si trascurano perciò gli effetti del ritardo con cui il potenziale auto-consistente e la densità interagiscono l'un l'altro. Si assume invece una REAZIONE ISTANTANEA di v_{xc} ai cambiamenti temporali della densità, giusto come è stato considerato per il potenziale $v_J(rt)$.

Come diversi altri elementi del metodo DFT (tra cui la auto-interazione), la Approssimazione Adiabatica dà buoni risultati, ben oltre ciò che ci si potrebbe aspettare in base alle approssimazioni inserite nei funzionali. La AA è attualmente il modo standard di implementare le equazioni di KS dipendenti dal tempo.

6 La risposta lineare TD-DFT

Per ricavare le equazioni della risposta lineare è conveniente proiettare il problema nella base delle equazioni di KS stazionarie, ovvero senza alcun potenziale dipendente dal tempo. Per ottenere gli orbitali imperturbati di KS conviene separare il potenziale esterno in due parti

$$v(rt) \Rightarrow v_N(r) + v(rt) \quad (172)$$

dove v_N rappresenta il potenziale di attrazione nucleare, mentre v è il potenziale aggiuntivo dipendente dal tempo, rispetto al quale vogliamo calcolare la risposta del sistema. Le equazioni imperturbate stazionarie di KS sono allora

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_N(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (173)$$

ed il problema della perturbazione viene espresso nella base degli orbitali stazionari ϕ_j , che supponiamo essere funzioni reali. Le equazioni dipendenti dal tempo sono nella ALDA

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_N(r) + v(rt) + v_J(rt) + v_{xc}(rt) \right] \varphi_j(rt) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(rt) \quad (174)$$

dove le nostre incognite sono gli N orbitali dipendenti dal tempo $\varphi_j(rt)$. Espandiamo questi orbitali nella base degli orbitali stazionari (l'indice r corre sugli N orbitali occupati e sugli $M - N$ orbitali vuoti, per un totale di M orbitali)

$$\varphi_j(rt) = \sum_{r=1}^M C_{rj}(t) \phi_r(r) \quad (175)$$

e, dopo aver definito l'hamiltoniano imperturbato di KS

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_N(r) + v(rt) + v_J(rt) + v_{xc}(rt) \quad (176)$$

sostituiamo questa espressione nelle equazioni TD-KS (174)

$$F \sum_r C_{rj}(t) \phi_r(r) = i \sum_r \dot{C}_{rj}(t) \phi_r(r) \quad (177)$$

Facendo il prodotto scalare con $\langle \phi_s |$ si ottiene un'espressione matriciale (F =matrice, C_j =vettore colonna)

$$FC_j = i\dot{C}_j \quad (178)$$

che può essere estesa a tutti gli N orbitali occupati (C =matrice M righe $\times$ N colonne)

$$FC = i\dot{C} \quad (179)$$

Eseguo adesso le seguenti operazioni

moltiplico a destra per C^+	$FCC^+ = i\dot{C}C^+$	
prendo la matrice aggiunta, $F = F^+$	$CC^+F = -i\dot{C}\dot{C}^+$	
differenza tra le due precedenti	$FCC^+ - CC^+F = i \left(\dot{C}C^+ + C\dot{C}^+ \right)$	(180)
definisco la matrice densità	$D = CC^+$	
derivata della densità	$\dot{D} = \dot{C}C^+ + C\dot{C}^+$	

ed alla fine si ottiene l'equazione del moto della matrice densità, chiamata anche forma di Dirac delle equazioni TD-KS

$$FD - DF = i\dot{D} \quad (181)$$

in cui compare il commutatore dell'operatore con la densità. Questa equazione corrisponde all'equazione di Liouville

$$[H, \rho] = i\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (182)$$

specializzata per il caso KS. L'equazione (181) sarà la nostra equazione di lavoro per ricavare le equazioni della risposta lineare. Val la pena di dire che, come già fatto per la risposta lineare HF, si può lavorare con gli orbitali invece che con la densità, dato che anche del metodo DFT-KS gli orbitali giocano un ruolo centrale. Tuttavia nel contesto del DFT sembra più opportuno porre la densità al centro dell'attenzione, piuttosto che gli orbitali di KS. Va sottolineato che i due trattamenti sono del tutto equivalenti e danno luogo alle stesse equazioni finali.

In modo analogo alla risposta lineare TD-HF, usiamo un approccio perturbativo al primo ordine in modo cioè, consistente con la risposta "lineare" nella perturbazione. Espandiamo l'operatore di KS e la densità in ordini perturbativi rispetto alla perturbazione $\lambda v(t)$.

$$D(t) = D^{(0)} + \lambda D^{(1)} \quad (183)$$

$$F(t) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_N + v_J^{(0)} + \lambda v_J^{(1)} + v_{xc}^{(0)} + \lambda v_{xc}^{(1)} + \lambda v(t) \quad (184)$$

$$= F^{(0)} + \lambda \left(v_J^{(1)} + v_{xc}^{(1)} \right) + \lambda v(t) \quad (185)$$

$$= F^{(0)} + \lambda F^{(1)} \quad (186)$$

con

$$F^{(0)} = -\nabla^2/2 + v_N + v_J^{(0)} + v_{xc}^{(0)} \quad (187)$$

$$F^{(1)} = v_J^{(1)} + v_{xc}^{(1)} + v(t) \quad (188)$$

I potenziali imperturbati $v_J^{(0)}$ e $v_{xc}^{(0)}$ sono ottenuti con la densità imperturbata $D^{(0)}$ mentre che gli stessi potenziali al primo ordine sono evidentemente determinati dal fatto che la densità cambia nel tempo. Quindi

$$v_J^{(0)} = v_J[\rho^{(0)}] \quad v_{xc}^{(0)} = v_{xc}[\rho^{(0)}] \quad (189)$$

con

$$\rho^{(0)}(x, x') = \sum_{r,s=1}^M \phi_r(x) D_{rs}^{(0)} \phi_s^*(x') = \sum_{j=1}^N \phi_j(x) \phi_j^*(x') \quad (190)$$

che corrisponde al valore stazionario della densità in assenza di perturbazione. Se sostituiamo le espressioni (183) e (186) nella equazione del moto (181) otteniamo

$$[(F^{(0)} + \lambda F^{(1)}), (D^{(0)} + \lambda D^{(1)})] = i \left(\dot{D}^{(0)} + \lambda \dot{D}^{(1)} \right) \quad (191)$$

EQUAZIONE DI ORDINE 0 Considerando solo i termini di ordine nell'ultima equazione si ottiene l'equazione imperturbata (o di ordine zero)

$$F^{(0)}D^{(0)} - D^{(0)}F^{(0)} = i\dot{D}^{(0)} \quad (192)$$

Poiché $D^{(0)}$ è costruita con gli orbitali che soddisfano l'equazione stazionaria di KS (173), la sua derivata temporale deve essere nulla, per cui deve essere $\dot{D}^{(0)} = 0$, che implica $D^{(0)} = \text{costante}$ nel tempo. Si può anche dimostrare abbastanza facilmente che $F^{(0)}$ e $D^{(0)}$ commutano. Se $C^{(0)}$ è la matrice $M \times N$ dei primi N autovettori delle equazioni di KS di ordine zero, ed Λ la matrice diagonale $N \times N$ degli autovalori di KS, si può scrivere (in una qualunque base ortogonale)

$$\begin{array}{ll} \text{equaz stazionaria di KS} & F^{(0)}C^{(0)} = C^{(0)}\Lambda \\ \text{moltiplicazione a destra per } C^{(0)+} & F^{(0)}C^{(0)}C^{(0)+} = C^{(0)}\Lambda C^{(0)+} \\ \text{matrice aggiunta} & C^{(0)}C^{(0)+}F^{(0)} = C^{(0)}\Lambda C^{(0)+} \\ \text{sottrazione delle due ultime equaz.} & [F^{(0)}, C^{(0)}C^{(0)+}] = [F^{(0)}, D^{(0)}] = 0 \end{array}$$

Se la base di riferimento di queste matrici sono gli orbitali ϕ_r , allora la matrice $D^{(0)}$ è una matrice diagonale scrivibile come $D_{rs}^{(0)} = n_r \delta_{rs}$ con n =numero di occupazione.

CONDIZIONI DI IDEMPOTENZA L'equazione perturbativa al primo ordine va risolta imponendo delle restrizioni sulla $D^{(1)}$, in modo che la matrice densità sia idempotente almeno fino al primo ordine. Si scrive

$$DD = D \quad (193)$$

$$(D^{(0)} + \lambda D^{(1)}) (D^{(0)} + \lambda D^{(1)}) + \dots = D^{(0)} + \lambda D^{(1)} + \dots \quad (194)$$

$$D^{(0)}D^{(0)} + \lambda (D^{(0)}D^{(1)} + D^{(1)}D^{(0)}) + \dots = D^{(0)} + \lambda D^{(1)} + \dots \quad (195)$$

e sfruttando l'idempotenza della $D^{(0)}$, la condizione di idempotenza diventa al primo ordine

$$D^{(0)}D^{(1)} + D^{(1)}D^{(0)} = D^{(1)} \quad (196)$$

Vediamo nel dettaglio, dividendo la matrice in quattro blocchi PP, PV, VP, VV (P=occupati, V=vuoti) e ricordando che si tratta di matrici hermitiane

$$D^{(0)} = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad D^{(1)} = \begin{bmatrix} A & B^+ \\ B & C \end{bmatrix} \quad (197)$$

Eseguendo la moltiplicazione (196)

$$\begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & B^+ \\ B & C \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A & B^+ \\ B & C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B^+ \\ B & C \end{bmatrix} \quad (198)$$

$$\begin{bmatrix} A & B^+ \\ 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A & 0 \\ B & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B^+ \\ B & C \end{bmatrix} \quad (199)$$

$$\begin{bmatrix} 2A & B^+ \\ B & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B^+ \\ B & C \end{bmatrix} \quad (200)$$

che può risultare soddisfatta solo se: $A = 0$ e $C = 0$. Quindi la matrice $D^{(1)}$ ha elementi diversi da zero solo nei blocchi PV e VP (esattamente come nel caso TD-HF) e la scriviamo come

$$D^{(1)} = \begin{bmatrix} 0 & P^+ \\ P & 0 \end{bmatrix} \quad (201)$$

per cui

$$\rho^{(1)}(x, x', t) = \sum_{k\nu} P_{k\nu}(t) \phi_k(x) \phi_\nu^*(x') + \sum_{k\nu} P_{\nu k}(t) \phi_\nu(x) \phi_k^*(x') \quad (202)$$

con la condizione di hermiticità

$$P_{k\nu}^*(t) = P_{\nu k}(t) \quad (203)$$

Quindi il problema della risposta del sistema alla perturbazione $v(t)$ si riduce a trovare un'espressione per la matrice P , che contiene gli elementi diversi da zero della matrice densità perturbata al primo ordine.

OPERATORE DI KS AL PRIMO ORDINE PERTURBATIVO Prima di sviluppare le equazioni del primo ordine dobbiamo calcolare l'operatore di KS perturbato al primo ordine

$$F^{(1)} = v_J^{(1)} + v_{xc}^{(1)} + v(t) \quad (204)$$

in cui il terzo termine è banale da inserire, mentre i primi due, che sono funzionali della densità, contengono una dipendenza temporale indiretta a causa della variazione della densità nel tempo. La loro determinazione richiede alcune considerazioni legate alla loro dipendenza funzionale dalla densità. Il potenziale coulombiano perturbato al primo ordine $v_J^{(1)}$ è lo stesso del caso TD-HF per cui conosciamo già il risultato (97). Tuttavia è utile trattarlo in modo coerente con il metodo DFT, anche per poter estendere con più facilità il risultato al corrispondente termine $v_{xc}^{(1)}$. Partiamo dall'energia coulombiana classica che è un funzionale della densità

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} \quad (205)$$

la cui derivata funzionale è

$$\frac{\delta J}{\delta \rho} = v_J[\rho](r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (206)$$

Il formalismo usato vuole mettere in evidenza che il potenziale v_J può essere considerato un funzionale della densità ed una funzione della variabile r . Possiamo allora considerare la derivata funzionale di v_J rispetto alla densità

$$\begin{aligned} \delta v_J[\rho](r) &= v_J[\rho + \delta\rho](r) - v_J[\rho](r) \\ &= \int dr' \frac{(\rho + \delta\rho)(r')}{|r - r'|} - \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \\ &= \int dr' \frac{1}{|r - r'|} \delta\rho(r') \end{aligned} \quad (207)$$

in cui, dalla definizione di derivata funzionale, si identifica

$$\frac{\delta v_J[\rho](r)}{\delta \rho(r')} = \frac{1}{|r - r'|} = \frac{\delta^2 J[\rho]}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \quad (208)$$

La seconda eguaglianza è stata scritta ricordando che v_J è a sua volta una derivata funzionale (206). Quindi si ottiene il valore della derivata funzionale seconda dell'energia coulombiana classica rispetto alla densità. Tornando alle equazioni perturbative, dovendo scrivere un'espressione

per $v_J^{(1)}$, si identificano facilmente le variazioni del potenziale e della densità appena scritte con le rispettive variazioni al primo ordine perturbativo

$$v_J^{(1)}[\rho](r) = \delta v_J[\rho](r) \quad (209)$$

$$\rho^{(1)}(r) = \delta\rho(r) \quad (210)$$

per cui dalla (207) si ottiene l'espressione cercata per $v_J^{(1)}$

$$v_J^{(1)}[\rho](r) = \int dr' \frac{1}{|r - r'|} \rho^{(1)}(r') = \int dr' \left(\frac{\delta^2 J[\rho]}{\delta\rho(r) \delta\rho(r')} \right) \rho^{(1)}(r') \quad (211)$$

Possiamo adesso utilizzare questo risultato per determinare il secondo termine di $F^{(1)}$, ovvero la variazione al primo ordine del potenziale di scambio - correlazione dovuta alla variazione della densità nel tempo. Ripetendo le considerazioni precedenti applicate stavolta al funzionale E_{xc} , che può assumere molte forme (PBE, BLYP ...), si scrive in analogia con la (211)

$$v_J^{(1)}[\rho](r) = \int dr' \frac{\delta v_J[\rho](r)}{\delta\rho(r')} \rho^{(1)}(r') = \int dr' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r) \delta\rho(r')} \right) \rho^{(1)}(r') \quad (212)$$

Ricordando l'espressione (202) di $\rho^{(1)}$ possiamo quindi scrivere il risultato finale della variazione dell'operatore di KS dovuta alla variazione della densità nel tempo

$$\left\langle \phi_r \left| v_J^{(1)} + v_{xc}^{(1)} \right| \phi_s \right\rangle = \sum_{k\nu} P_{\nu k}(t) \langle rk | g + g_{xc} | s\nu \rangle + \sum_{k\nu} P_{\nu k}^*(t) \langle r\nu | g + g_{xc} | sk \rangle \quad (213)$$

dove

$$g = \frac{1}{|r - r'|} \quad (214)$$

$$g_{xc} = \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r) \delta\rho(r')} \quad (215)$$

che esprimono la risposta dello hamiltoniano efficace di KS alla perturbazione. Si nota che la perturbazione al primo ordine $F^{(1)}$ dipende dalle soluzioni, contenute nei coefficienti P . Notare anche che il risultato già ottenuto per la risposta dell'operatore efficace di Hartree-Fock si può facilmente ottenere sostituendo

$$g_{xc} \Rightarrow \frac{P_{12}}{|r - r'|} \quad (216)$$

Nella trattazione seguente, per semplificare al massimo la notazione già abbastanza complessa, denoteremo

$$\langle rk | g + g_{xc} | s\nu \rangle = \langle rk || s\nu \rangle \quad (217)$$

6.1 Equazioni della risposta lineare TD-DFT

Una volta determinate le condizioni di idempotenza della densità e la risposta dell'operatore efficace, possiamo sviluppare l'equazione (191) al primo ordine perturbativo

$$F^{(0)} D^{(1)} - D^{(1)} F^{(0)} + F^{(1)} D^{(0)} - D^{(0)} F^{(1)} = i \dot{D}^{(1)} \quad (218)$$

che costituisce la formula di partenza per ottenere le equazioni della risposta lineare TD-DFT nella formulazione di KS. Sostituiamo edesso i risultati ottenuti per $D^{(1)}$ (202) e $F^{(1)}$ (213). Poiché $F^{(1)}$ comporta una somma su coppie di orbitali, è necessario sviluppare le equazioni esplicitando gli indici delle matrici. Dato inoltre che $D^{(1)}$ ha elementi solo nella parte PV (P=occupato, V=vuoto) e nella parte VP, consideriamo per prima l'equazione del moto per $D_{\mu j}^{(1)}(t) = P_{\mu j}(t)$

$$\sum_s \left(F_{\mu s}^{(0)} D_{sj}^{(1)} - D_{\mu s}^{(1)} F_{sj}^{(0)} + F_{\mu s}^{(1)} D_{sj}^{(0)} - D_{\mu s}^{(0)} F_{sj}^{(1)} \right) = i \dot{P}_{\mu j}$$

Ricordiamo che $D_{rs}^{(0)} = n_r \delta_{sr}$ (n_r = numero di occupazione dell'orbitale ϕ_r) si ha che $D_{\mu s}^{(0)} = 0 \forall s$ per cui il quarto termine di sinistra è nullo. Inoltre la matrice $F_{rs}^{(0)} = \varepsilon_r \delta_{sr}$ è diagonale nella base degli orbitali di KS imperturbati per cui la sommatoria viene eliminata per i primi due termini di sinistra. Ricordando infine che $D_{\mu j}^{(1)} = P_{\mu j}$ e si ottiene

$$(\varepsilon_\mu - \varepsilon_j) P_{\mu j} + \sum_{k\nu} P_{\nu k} \langle \mu k | j \nu \rangle + \sum_{k\nu} P_{\nu k}^* \langle \mu \nu | j k \rangle + V_{\mu j} = i \dot{P}_{\mu j} \quad (219)$$

La corrispondente equazione del moto per $D_{j\mu}^{(1)}(t) = P_{j\mu}(t) = P_{\mu j}^*(t)$ è

$$\sum_s \left(F_{js}^{(0)} D_{s\mu}^{(1)} - D_{js}^{(1)} F_{s\mu}^{(0)} + F_{js}^{(1)} D_{s\mu}^{(0)} - D_{js}^{(0)} F_{s\mu}^{(1)} \right) = i \dot{P}_{j\mu}$$

$$(\varepsilon_j - \varepsilon_\mu) P_{j\mu} - \sum_{k\nu} P_{\nu k} \langle j k | \mu \nu \rangle + \sum_{k\nu} P_{\nu k}^* \langle j \nu | \mu k \rangle - V_{j\mu} = i \dot{P}_{j\mu}$$

dove stavolta il termine $\sum_s F_{js}^{(1)} D_{s\mu}^{(0)} = 0$. Poiché la 219 contiene i $P_{\mu j}$ conviene esprimere i $P_{j\mu}$ in funzione dei $P_{\mu j}$ e cambiare segno

$$(\varepsilon_\mu - \varepsilon_j) P_{\mu j}^* + \sum_{k\nu} P_{\nu k} \langle j k | \mu \nu \rangle + \sum_{k\nu} P_{\nu k}^* \langle j \nu | \mu k \rangle + V_{\mu j}^* = i \dot{P}_{\mu j}^* \quad (220)$$

Prendiamo adesso la trasformata di Fourier delle equazioni (219) e (220) ed eguagliamo gli integrandi che sono funzioni della frequenza ω

$$(\varepsilon_\mu - \varepsilon_j) P_{\mu j}(\omega) + \sum_{k\nu} P_{\nu k}(\omega) \langle \mu k | j \nu \rangle + \sum_{k\nu} P_{\nu k}^*(-\omega) \langle \mu \nu | j k \rangle + V_{\mu j}(\omega) = \omega P_{\mu j}(\omega)$$

$$(\varepsilon_\mu - \varepsilon_j) P_{\mu j}^*(-\omega) + \sum_{k\nu} P_{\nu k}(\omega) \langle j k | \mu \nu \rangle + \sum_{k\nu} P_{\nu k}^*(-\omega) \langle j \nu | \mu k \rangle + V_{\mu j}^*(-\omega) = -\omega P_{\mu j}^*(-\omega)$$

Definendo le matrici

$$M_{j\mu, k\nu} = \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} (\varepsilon_\mu - \varepsilon_j) + \langle j \nu | g + g_{xc} | \mu k \rangle$$

$$Q_{j\mu, k\nu} = \langle j k | g + g_{xc} | \mu \nu \rangle$$

si ottiene

$$\sum_{k\nu} (M - I\omega)_{j\mu, k\nu} P_{\nu k}(\omega) + \sum_{k\nu} Q_{j\mu, k\nu} P_{\nu k}^*(-\omega) = -V_{\mu j}(\omega)$$

$$\sum_{k\nu} Q_{j\mu, k\nu} P_{\nu k}(\omega) + \sum_{k\nu} (M - I\omega)_{j\mu, k\nu} P_{\nu k}^*(-\omega) = -V_{\mu j}^*(-\omega)$$

che può essere scritta in forma di prodotto di matrici

$$\begin{bmatrix} M - I\omega & Q \\ Q & M + I\omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P(\omega) \\ P^*(-\omega) \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} V(\omega) \\ V^*(-\omega) \end{bmatrix} \quad (221)$$

che assume la forma di risposta lineare della molecola sotto la perturbazione V ed è conforme alla matrice generale di risposta lineare vista in precedenza. La risposta è contenuta nei parametri P che sentono l'effetto della perturbazione attraverso la matrice di risposta lineare, che contiene solo parametri riferiti al sistema (senza riferimento alla specificità di V) per cui questa equazione può essere applicata ad una generica perturbazione. La soluzione dell'equazione può essere effettuata attraverso l'inversione della matrice del sistema od usando metodi iterativi. La dimensione del problema nei sistemi a guscio chiuso è $2^*N_{occ}^*N_{vuoti}$.

Definendo adesso $X_{j\mu} = P_{\mu j}(\omega)$ e $Y_{j\mu} = P_{\mu j}^*(-\omega) = P_{j\mu}(\omega)$ e considerando una perturbazione infinitesima (trascurabile) si può scrivere

$$\begin{bmatrix} M - I\omega & Q \\ Q & M + I\omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = 0 \quad (222)$$

od anche espressa nella forma di una equazione ad autovalori

$$\begin{bmatrix} M & Q \\ Q & M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (223)$$

in cui la metrica ha un'espressione assai diversa dal consueto.

Si può mostrare che gli autovalori di queste equazioni ω_n sono delle energie di eccitazione mentre che, come già visto, gli elementi corrispondenti X_n e Y_n corrispondono a delle matrici densità di transizione tra lo stato fondamentale e stati eccitati.

7 Appendice: la trasformata di Fourier

Definizione: Assegnata una funzione $F(t)$, se l'integrale esiste

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) e^{-i\omega t} \quad (224)$$

allora diciamo che la funzione $F(t)$ è trasformabile secondo Fourier. La funzione della frequenza $f(\omega)$ viene chiamata trasformata di Fourier di $F(t)$, e può essere ottenuta dall'espressione

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt F(t) e^{+i\omega' t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{+i\omega' t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) e^{-i\omega t} \quad (225)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{+i(\omega' - \omega)t}}_{2\pi\delta(\omega' - \omega)} = f(\omega') \quad (226)$$

per cui()

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt F(t) e^{+i\omega t} \quad (227)$$

Negli sviluppi delle equazioni abbiamo necessità di calcolare le seguenti quantità. La funzione complessa coniugata della $F(t)$ è

$$F^*(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f^*(\omega) e^{+i\omega t} \quad \text{pongo } x = -\omega \quad (228)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} -dx f^*(-x) e^{-ixt} \quad (229)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^*(-x) e^{-ixt} \quad (230)$$

da cui segue che

$$\text{se } F(t) \implies f(\omega) \quad (231)$$

$$\text{allora } F^*(t) \implies f^*(-\omega) \quad (232)$$

dove il segno $\implies$ indica il passaggio da una funzione temporale alla sua trasformata di Fourier nel dominio delle frequenze. La derivata della $F(t)$ si ottiene così

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \frac{d}{dt} e^{-i\omega t} \quad (233)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [-i\omega f(\omega)] e^{-i\omega t} \quad (234)$$

ed infine

$$\frac{dF^*(t)}{dt} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f^*(-\omega) \frac{d}{dt} e^{-i\omega t} \quad (235)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [-i\omega f^*(-\omega)] e^{-i\omega t} \quad (236)$$

Riassumendo tutti i risultati:

$$F(t) \implies f(\omega) \quad (237)$$

$$F^*(t) \implies f^*(-\omega) \quad (238)$$

$$\frac{dF(t)}{dt} \implies -i\omega f(\omega) \quad (239)$$

$$\frac{dF^*(t)}{dt} \implies -i\omega f^*(-\omega) \quad (240)$$

Nel caso in cui la $F(t)$ è una funzione reale si ricava facilmente $f(\omega) = f^*(-\omega)$.