

Risposta a perturbazioni statiche e proprietà molecolari

appunti per l'esame: Chimica Teorica II

corso di laurea in Chimica

Ivo Cacelli

dicembre 2008

Il calcolo delle energie e funzioni d'onda elettroniche è un compito importante della chimica teorica ma spesso, allo scopo di connettere i risultati teorici con quelli sperimentali, risulta necessario calcolare altre quantità. Per una sempre maggiore interazione tra teoria ed esperimento, occorrono delle determinazioni teoriche di strutture, quantità spettroscopiche e risposta delle molecole a campi esterni. Quindi è necessario andare oltre la "semplice" soluzione dell'equazione di Schroedinger e, una volta effettuato il calcolo della funzione d'onda dello stato fondamentale, chiederci quali altre informazioni possono essere utili. Una lista molto ridotta potrebbe includere proprietà molecolari come struttura di equilibrio, momento di dipolo, frequenze vibrazionali, suscettività magnetica, NMR chemical shifts. In questa sezione, partendo dagli elementi di base della chimica teorica, affronteremo criticamente il problema di come calcolare tali proprietà a partire dalle autosoluzioni della equazione di Schroedinger ottenute usando i più comuni metodi della chimica teorica.

1 Teorema di Hellmann-Feynman

Si consideri un hamiltoniano che dipende in modo lineare da un certo parametro λ

$$H = H_0 + \lambda V \quad (1)$$

Il teorema di Hellmann-Feynman ci dà delle informazioni su come l'energia del sistema cambia al variare del parametro λ . Supponiamo di aver risolto in modo esatto il problema ad autovalori

$$H(\lambda) \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda) \quad (2)$$

L'espressione della derivata dell'energia dello stato Ψ rispetto al parametro λ si può sviluppare nel seguente modo

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | H | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | H \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle \right. \\ &= E \left\{ \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle \right\} + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \\ &= E \left\{ \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle \right\} + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

dove nell'ultimo passaggio si è sfruttato il fatto che $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 = \text{costante}$ per qualsiasi valore di λ . Il risultato è quindi

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle = \langle \Psi | V | \Psi \rangle \quad (4)$$

che costituisce la formulazione usuale del teorema di Hellmann-Feynman. Il vantaggio di poter usare questo teorema appare chiaro: esso elimina il calcolo della dipendenza della funzione d'onda dal parametro λ e la derivata si riduce al valore di aspettazione dell'operatore $\partial H / \partial \lambda$, che è usualmente monoelettronico ed in molti casi abbastanza semplice. Due casi in cui viene frequentemente sfruttato questo teorema riguardano l'interazione con un campo elettrico o magnetico statico.

C'è però la complicazione che nel derivare questo teorema **abbiamo ipotizzato di disporre di un autostato esatto dell'hamiltoniano**, cosa assai difficile nella pratica. Nel caso di autostati approssimati, oltre al termine (4), ci sarà una correzione

$$2 \operatorname{Re} \left\langle \Psi | H | \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (5)$$

tanto maggiore quanto più l'autofunzione usata è 'diversa' da quella esatta. Fortunatamente ci sono dei casi di funzioni d'onda approssimate per le quali il teorema di Hellmann-Feynman risulta soddisfatto. Uno di questi è il singolo determinante di Hartree-Fock. Vediamolo nei dettagli.

$$E_{HF}(\lambda) = \sum_j \langle j | h + \lambda V | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle \quad (6)$$

dove le somme corrono sugli spin orbitali occupati φ_j che soddisfano le equazioni di Fock

$$\langle k | h + \lambda V + \sum_i (J_i - K_i) | j \rangle = \delta_{jk} \varepsilon_j \quad (7)$$

e che costituiscono un set di funzioni ortonormali. Nel derivare l'energia rispetto a λ dobbiamo ricordarci che gli orbitali canonici dipenderanno essi stessi dal parametro λ , per cui compariranno le derivate $d\varphi_j/d\lambda$ che indichiamo con $\bar{j}$.

$$\frac{dE_{HF}}{d\lambda} = \sum_j [\langle \bar{j} | h + \lambda V | j \rangle + \langle j | h + \lambda V | \bar{j} \rangle + \langle j | V | j \rangle] \quad (8)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\langle \bar{i} j | ij \rangle + \langle i \bar{j} | ij \rangle + \langle ij | \bar{i} j \rangle + \langle ij | i \bar{j} \rangle] \quad (9)$$

Notiamo che per orbitali reali, le somme contenenti gli integrali bieletronici sono uguali a due

a due, per cui, scambiando gli indici i e j nei termini che contengono $\bar{i}$, si ottiene

$$\begin{aligned}
\frac{dE_{HF}}{d\lambda} &= \sum_j [\langle \bar{j} | h + \lambda V | j \rangle + \langle j | h + \lambda V | \bar{j} \rangle + \langle j | V | j \rangle] \\
&\quad + \sum_{i,j} [\langle i\bar{j} | i j \rangle + \langle i j | i\bar{j} \rangle] \\
&= \sum_j \langle \bar{j} | h + \lambda V + \sum_i (J_i - K_i) | j \rangle + cc + \sum_j \langle j | V | j \rangle \\
&= \sum_j \varepsilon_j [\langle \bar{j} | j \rangle + \langle j | \bar{j} \rangle] + \sum_j \langle j | V | j \rangle \\
&= \sum_j \varepsilon_j \frac{d}{d\lambda} \langle j | j \rangle + \sum_j \langle j | V | j \rangle \\
&= 0 + \sum_j \langle j | V | j \rangle
\end{aligned} \tag{10}$$

dove nell'ultimo passaggio si è considerata la condizione di normalizzazione degli orbitali. Quindi il teorema di Hellmann-Feynman

$$\frac{dE_{HF}}{d\lambda} = \sum_j \langle j | V | j \rangle = \left\langle \Psi_{HF} \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi_{HF} \right\rangle \tag{11}$$

risulta soddisfatto, nonostante la funzione d'onda a singolo determinante sia solo una approssimazione di quella esatta. Va però detto che nella pratica bisogna proiettare gli orbitali in basi molto estese perchè l'errore sulle derivate dell'energia è molto più sensibile alla base di quanto lo sia il calcolo dell'energia stessa.

1.1 Teorema di Hellmann-Feynman e funzioni d'onda approssimate

Nel caso molto frequente in cui si riescono ad ottenere solo delle funzioni d'onda approssimate, si può stimare la deviazione dal teorema di Hellmann-Feynman nel modo seguente. Scriviamo la funzione d'onda esatta Ψ che soddisfa a

$$H\Psi = E_\Psi \Psi \tag{12}$$

come

$$\Psi = \cos \varepsilon \phi + \sin \varepsilon \chi \tag{13}$$

$$\approx (1 - \varepsilon^2/2) \phi + \varepsilon \chi \tag{14}$$

dove ϕ rappresenta la funzione d'onda approssimata, χ la correzione per ottenere la funzione d'onda esatta ed ε è il parametro di errore (che supponiamo piccolo) tale che per $\varepsilon \rightarrow 0$ la funzione approssimata coincide con quella esatta. Tutte e tre le funzioni sopra siano normalizzate ad 1 ed inoltre valga, senza perdita di generalità, $\langle \phi | \chi \rangle = 0$ da cui si ricava facilmente $\langle \Psi | \chi \rangle = \varepsilon$. Questa particolare forma assicura che l'errore sulla normalizzazione di Ψ sia del quarto ordine rispetto al parametro d'errore (trascurabile per i nostri scopi)

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 + \varepsilon^4/4 \tag{15}$$

Ricavando adesso la funzione d'onda approssimata ϕ dall'equazione sopra

$$\phi = (\Psi - \varepsilon\chi) / (1 - \varepsilon^2/2) \quad (16)$$

$$= (\Psi - \varepsilon\chi) (1 + \varepsilon^2/2 + \varepsilon^4/4 + \dots) \quad (17)$$

$$= \Psi - \varepsilon\chi + (\varepsilon^2/2) \Psi + \dots \quad (18)$$

Il valore medio dell'energia usando la funzione d'onda approssimata $E_\phi = \langle \phi | H | \phi \rangle$ è

$$E_\phi = \langle \phi | \Psi - \varepsilon\chi + (\varepsilon^2/2) \Psi | H | \Psi - \varepsilon\chi + (\varepsilon^2/2) \Psi \rangle \quad (19)$$

$$= E_\Psi - 2\varepsilon \langle \Psi | H | \chi \rangle + \varepsilon^2 (E_\chi + E_\Psi) + \dots \quad (20)$$

$$= E_\Psi - 2\varepsilon^2 E_\Psi + \varepsilon^2 (E_\chi + E_\Psi) \quad (21)$$

$$= E_\Psi + \varepsilon^2 (E_\chi - E_\Psi) \quad (22)$$

che mostra come l'errore sull'energia sia al secondo ordine nel parametro d'errore ε . **Questo risultato è determinato dal fatto che la funzione d'onda esatta è autostato dell'operatore di interesse**, ovvero l'hamiltoniano. Infatti il termine del primo ordine $-2\varepsilon \langle \Psi | H | \chi \rangle$ diventa del secondo $2\varepsilon^2 E_\Psi$ sfruttando il fatto che Ψ è autostato di H . Nel caso del valor medio di un operatore qualsiasi Q (che non commuti con H) il termine al primo ordine rimane e ci possiamo aspettare ripercussioni più rilevanti del parametro d'errore ε sull'imprecisione del valore di aspettazione

$$Q_\phi = Q_\Psi - 2\varepsilon \langle \Psi | Q | \chi \rangle + \varepsilon^2 (Q_\chi + Q_\Psi) \quad (23)$$

Questa affermazione generale non vale per caso in cui ϕ corrisponde al singolo determinante di Hartree-Fock e Q è un qualsiasi operatore mono-elettronico. In questo caso infatti il termine al primo ordine scompare. La ragione nasce dal fatto che la correzione χ include le doppie eccitazioni rispetto a ϕ al secondo ordine perturbativo e le singole eccitazioni solo al quarto ordine (trascurabili per i nostri scopi) per cui nel termine del primo ordine

$$2\varepsilon \langle \Psi | Q | \chi \rangle = 2\varepsilon \langle (1 - \varepsilon^2/2) \phi + \varepsilon\chi | Q | \chi \rangle \quad (24)$$

il contributo al primo ordine è nullo dato che $\langle \phi | Q | \chi \rangle = 0$ poiché ϕ e χ differiscono per due sostituzioni orbitaliche. Quindi **il caso di Hartree-Fock presenta la gradevole proprietà di includere errori solo al secondo ordine nei valori medi di operatori mono-elettronici**.

Per quanto riguarda l'effetto dell'errore sulle derivate della energia rispetto al parametro di perturbazione λ della eq. (22), la situazione non è altrettanto favorevole ed i termini al primo ordine in ε in generale non si cancellano

$$\frac{dE_\phi}{d\lambda} = \frac{dE_\Psi}{d\lambda} + 2\varepsilon \left(\frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right) (E_\chi - E_\Psi) + \varepsilon^2 \left(\frac{dE_\chi}{d\lambda} - \frac{dE_\Psi}{d\lambda} \right) + \dots \quad (25)$$

Nel caso in cui l'errore sia costante con la perturbazione o nel caso in cui $d\varepsilon/d\lambda$ sia dell'ordine di ε si eliminano gli errori al primo ordine. Si deduce quindi che **le derivate dell'energia ottenuta da una funzione d'onda approssimata, sono generalmente più sensibili all'errore sulla funzione d'onda, di quanto non lo sia l'energia stessa**.

2 Proprietà Molecolari come derivate dell'Energia

Molte proprietà molecolari possono essere definite come risposta di una funzione d'onda o di una energia o di un valore di attesa, ad una perturbazione. Si risolve l'equazione di Schroedinger

per l'Hamiltoniano imperturbato e si cerca di calcolare come la molecola risponde ad una perturbazione, ovvero come cambiano le autosoluzioni a causa della perturbazione. In questa sezione considereremo **perturbazioni statiche**, cioè non dipendenti dal tempo. Esempi di tali perturbazioni sono campi elettrici e magnetici, trattamenti relativistici (spin-orbita etc) ed anche deformazioni geometriche della molecola.

Un modo assai efficace di trattare la risposta della molecola ad una perturbazione consiste nella espansione dell'energia in serie di potenze della 'forza' della perturbazione λ (che può essere una quantità scalare o vettoriale)

$$E(\lambda) = E(0) + \left(\frac{dE}{d\lambda} \right)_0 \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{d\lambda^2} \right)_0 \lambda^2 + \dots \quad (26)$$

Se la perturbazione è una quantità vettoriale la derivata prima è un vettore, la derivata seconda una matrice (tensore di rango 2) e così via. Notare che le derivate sono eseguite a campo nullo, per cui il loro valore è una proprietà molecolare indipendente dal campo.

Come esempio introduttivo consideriamo il caso dell'interazione di una molecola con un campo elettrico spazialmente costante $F = (F_x, F_y, F_z)$ il cui potenziale scalare ϕ , che obbedisce all'equazione differenziale $-\nabla\phi = (F_x, F_y, F_z)$, è

$$\phi = -(F_x x + F_y y + F_z z) = -F \cdot r \quad (27)$$

L'energia (potenziale) di interazione con una particella di carica q sarà $\phi q = -qF \cdot r$ dove $-qF$ è la forza (conservativa) che agisce sulla particella carica. Se si tratta di elettroni $q = -e$ e quindi il termine da aggiungere allo hamiltoniano (in cui la interazione campo-materia è trattata classicamente) è semplicemente $\sum_{i=1}^N eF \cdot r_i$. Per l'interazione con i nuclei invece il termine energetico sarà $-\sum_{a=1}^{N_{nuclei}} eZ_a F \cdot R_a$ dove Z_a è il numero atomico del nucleo a . In definitiva l'hamiltoniano del sistema è

$$H = H_0 + \lambda V \quad (28)$$

$$= H_0 + \sum_{i=1}^N eF \cdot r_i - \sum_{a=1}^{N_{nuclei}} eZ_a F \cdot R_a \quad (29)$$

$$= H_0 + F \cdot \left(\sum_{i=1}^N e r_i - \sum_{a=1}^{N_{nuclei}} eZ_a R_a \right) \quad (30)$$

$$= H_0 - F \cdot \hat{\mu} \quad (31)$$

in cui l'intensità del campo elettrico F è il parametro della perturbazione e $-\hat{\mu}$ è l'operatore di interazione campo-materia. Applicando il teorema di Hellmann-Feynman si ricava che

$$\frac{dE}{dF} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial F} \right| \Psi \right\rangle = -\langle \Psi | \mu | \Psi \rangle \quad (32)$$

ovvero che la derivata prima dell'energia rispetto al campo elettrico uniforme coincide col momento di dipolo dello stato fondamentale cambiato di segno.

Consideriamo adesso l'interazione energetica di una molecola con un campo elettrico generale, non necessariamente costante. Se $P(r)$ è la densità di carica della molecola, inclusi i nuclei che supponiamo posti in una posizione spaziale fissa,

$$P(r) = e \sum_a Z_a \delta(r - R_a) - e\rho_e(r) = e[\rho_n(r) - \rho_e(r)] = e\rho(r) \quad (33)$$

dove $\rho_e(r)$ è la funzione densità elettronica ad un corpo della molecola, l'energia di interazione con il campo sarà

$$E = \int P(r) \phi(r) dr \quad (34)$$

Se il potenziale esterno non varia bruscamente nella regione molecolare, è conveniente espanderlo in **multipoli** rispetto, per esempio, al baricentro della molecola

$$\phi(r) = \phi(0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial \phi}{\partial r_{\alpha}} \right)_0 r_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right)_0 r_{\alpha} r_{\beta} + O(3) \quad (35)$$

$$= \phi(0) - \sum_{\alpha} F_{\alpha} r_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} G_{\alpha\beta} r_{\alpha} r_{\beta} + O(3) \quad (36)$$

dove F è il vettore campo elettrico $F = -\nabla \phi$, e $G_{\alpha\beta} = (\partial F_{\alpha} / \partial r_{\beta}) = (\partial F_{\beta} / \partial r_{\alpha})$ è il gradiente del campo elettrico. Sostituendo l'espansione di ϕ e l'espressione (33) nella espressione dell'energia di interazione (34) si ottiene

$$E = e \int \rho(r) \left[\phi(0) - \sum_{\alpha} F_{\alpha} r_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} G_{\alpha\beta} r_{\alpha} r_{\beta} \right] dr \quad (37)$$

Il primo termine corrisponde al termine costante del potenziale moltiplicato per la carica totale della molecola (momento di monopolo). Ricordando l'espressione dell'operatore momento di dipolo $\hat{\mu}_{\alpha} = q r_{\alpha}$ (q = carica elettrica), il secondo termine equivale a

$$E_{dip} = - \sum_{\alpha} F_{\alpha} \int e [\rho_n(r) - \rho_e(r)] r_{\alpha} dr = - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} F_{\alpha} = -\mu \cdot F \quad (38)$$

dove μ è il momento di dipolo della molecola, ovvero il valor medio $\langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle + \mu_{nuc}$ dove Ψ è lo stato fondamentale che, al pari della funzione densità, dipenderà dal potenziale ϕ . Per il terzo termine della (37) valgono considerazioni simili: si definisce l'operatore di quadrupolo $Q_{\alpha\beta} = q r_{\alpha} r_{\beta}$ e si ottiene

$$E_{quadr} = - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} G_{\alpha\beta} \int e [\rho_n(r) - \rho_e(r)] r_{\alpha} r_{\beta} dr = - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha\beta} G_{\beta\alpha} \quad (39)$$

Inserendo questi risultati nell'espressione dell'energia (37) si ottiene infine

$$E = q_m \phi(0) - \mu \cdot F - \frac{1}{2} Q \cdot \cdot G - \dots \quad (40)$$

dove q_m è la carica totale della molecola, e si è usata una notazione semplificata per il termine che include il momento di quadrupolo: il doppio punto sta a significare una doppia somma. Quindi **l'energia si scrive come una somma di prodotti (generalizzati) di proprietà molecolari (carica, dipolo, quadrupolo, ...) per i termini dell'espansione multipolare del potenziale elettrico applicato.**

In generale la presenza del campo elettrico, che corrisponde ad un termine di interazione nello hamiltoniano elettronico

$$\lambda V = \sum_{i=particelle} q_i \phi(r_i) = -e \left(\sum_{i=1}^N \phi(r_i) - \sum_{a=1}^{N_{nuclei}} \phi(R_a) \right) \quad (41)$$

ha effetto sulla funzione d'onda che minimizza l'energia totale dello stato fondamentale. Quindi anche **la funzione densità dipende dall'intensità e dalla direzione del campo**. Per esempio

$$\frac{d\mu}{dF} = \frac{d}{dF} \int \rho(r) \hat{\mu} dr = \int \frac{d\rho}{dF} \hat{\mu} dr \quad (42)$$

per cui le proprietà molecolari che compaiono nell'espressione (40) sono funzioni del potenziale ϕ .

È usuale e conveniente cercare di descrivere le proprietà molecolari (ovvero i valori medi di determinati osservabili) **mediante quantità che non dipendono dal campo**, e più precisamente quantità riferite alla molecola in assenza di perturbazioni. Un osservabile interessante potrebbe essere il momento di dipolo che sarà funzione del campo applicato. Supponiamo, per semplificare, che il campo elettrico sia costante nello spazio ($G_{\alpha\beta} = 0$) per cui il momento di quadrupolo molecolare non ha effetto sull'energia. Supponiamo anche di lavorare con una molecola elettricamente neutra: $q_m = 0$. Quindi la variazione del momento di dipolo elettrico si può scrivere usando un'espansione di Taylor rispetto al campo, nel punto a campo nullo (nella notazione compatta)

$$\mu(F) = \langle \Psi(F) | \hat{\mu} | \Psi(F) \rangle \quad (43a)$$

$$= \mu_0 + \alpha F + \frac{1}{2}\beta F^2 + \frac{1}{3!}\gamma F^3 + \dots \quad (43b)$$

dove i coefficienti costituiscono la definizione delle proprietà molecolari cercate indipendenti dal campo

μ_0		momento di dipolo permanente	vettore
α	$\alpha_{\alpha\beta} = (d\mu_{\alpha}/dF_{\beta})_{F=0}$	polarizzabilità	tensore di rango 2
β	$\beta_{\alpha\beta\gamma} = (d^2\mu_{\alpha}/dF_{\beta}dF_{\gamma})_{F=0}$	prima iperpolarizzabilità	tensore di rango 3

Per ragioni di generalità, cioè per contemplare ogni tipo di perturbazione statica, è però preferibile cercare di definire le proprietà molecolari come coefficienti di una espansione in serie di Taylor dell'energia, anziché di una proprietà connessa al tipo di perturbazione. Riprendiamo l'espansione dell'energia rispetto al campo elettrico

$$E(F) = E(0) + \left(\frac{dE}{dF}\right)_0 F + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dF^2}\right)_0 F^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3E}{dF^3}\right)_0 F^3 + \dots \quad (44)$$

Cercheremo adesso di collegare le derivate dell'energia alle proprietà appena viste. Nel caso di $F=\text{costante}$ lo hamiltoniano è

$$H = H_0 - \mu \cdot F \quad (45)$$

ed utilizzando il teorema di Hellmann-Feynman (dato che stiamo in principio considerando funzioni d'onda esatte) si ricava

$$\frac{dE}{dF} = \left\langle \Psi(F) \left| \frac{\partial H}{\partial F} \right| \Psi(F) \right\rangle = \langle \Psi(F) | -\hat{\mu} | \Psi(F) \rangle = -\mu(F) \quad (46)$$

dove è stata indicata la dipendenza della funzione onda, e quindi anche dei valori di attesa, dal campo elettrico, per evidenziare che il teorema non vale solo per $F=0$. Notiamo adesso che la

(46) è giusto la derivata della (44). Si può quindi derivare la (44) rispetto F e porla uguale a $-\mu$

$$\frac{dE}{dF} = \left(\frac{dE}{dF}\right)_0 + \left(\frac{d^2E}{dF^2}\right)_0 F + \frac{1}{2} \left(\frac{d^3E}{dF^3}\right)_0 F^2 + \dots = -\mu \quad (47)$$

Eguagliando ordine per ordine i coefficienti qui sopra con quelli della (43b)

$$\mu_0 = -\left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)_0 \quad \mu_x = -\left(\frac{\partial E}{\partial F_x}\right)_0 \quad (48)$$

$$\alpha = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2}\right)_0 \quad \alpha_{xy} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_x \partial F_y}\right)_0 \quad (49)$$

$$\beta = -\left(\frac{\partial^3 E}{\partial F^3}\right)_0 \quad \beta_{xyx} = -\left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_x \partial F_y \partial F_x}\right)_0 \quad (50)$$

Abbiamo quindi ottenuto l'importante risultato di esprimere delle proprietà molecolari come derivate dell'energia rispetto ad un parametro perturbativo. Le derivate sono prese a $F = 0$, ovvero nel punto a perturbazione nulla. Sostituendo il risultato nell'espansione dell'energia a campo zero

$$E(F) = E(0) - \mu_0 F - \frac{1}{2} \alpha F^2 - \frac{1}{6} \beta F^3 + \dots \quad (51)$$

Naturalmente vi sono altre importanti perturbazioni da considerare

F	campo elettrico	
B	campo magnetico	
M	momento magnetico di spin nucleare	(52)
R	modifica della geometria dei nuclei	

e lo stesso trattamento può essere esteso ad una qualunque di queste. In tutti questi casi le derivate prime, seconde ... sono fatte corrispondere a delle proprietà molecolari che costituiscono la risposta del sistema a quella perturbazione. Sono di interesse anche le derivate miste in risposta a due perturbazioni contemporanee. Una lista parziale è la seguente.

$(\partial E / \partial F)$	momento di dipolo elettrico	
$(\partial E / \partial B)$	momento di dipolo magnetico	
$(\partial E / \partial M)$	costante di accoppiamento iperfine	
$(\partial^2 E / \partial F^2)$	polarizzabilità elettrica	
$(\partial^2 E / \partial B^2)$	magnetizzabilità (o suscettibilità magnetica)	
$(\partial^2 E / \partial R^2)$	frequenza delle vibrazioni armoniche	(53)
$(\partial^3 E / \partial R^3)$	correzioni anarmoniche alle frequenze vibrazionali	
$(\partial^2 E / \partial F \partial R)$	intensità di assorbimento all'infrarosso	
$(\partial^2 E / \partial F \partial B)$	dicroismo circolare	
$(\partial^2 E / \partial B \partial M)$	shielding nucleare magnetico	

A titolo esemplificativo cerchiamo di verificare che la derivata seconda mista $(\partial^2 E / \partial F \partial R)$ contiene informazioni sull'intensità di assorbimento delle transizioni vibrazionali. Nell'approssimazione

di Born-Oppenheimer il momento di transizione tra due stati vibrazionali dello stato elettronico fondamentale è

$$\mu_{vv'} = \langle v | \mu_{el}(R) | v' \rangle \quad (54)$$

dove v e v' identificano i due stati ottenuti nella approssimazione armonica, $\mu_{el}(R)$ rappresenta il valore medio del momento di dipolo dello stato fondamentale, la cui dipendenza dalla coordinata normale inter-nucleare R è stata esplicitamente indicata. Una ulteriore approssimazione consiste nell'espandere il momento di dipolo attorno al valore di equilibrio di R

$$\mu_{el}(R) = \mu_{el}(R_0) + \left(\frac{d\mu_{el}}{dR} \right)_{R_0} (R - R_0) + \dots \quad (55)$$

per cui il momento di transizione, ricordando che gli stati vibrazionali sono ortonormali, diventa

$$\mu_{vv'} = \left\langle v \left| \text{cost} + \left(\frac{d\mu_{el}}{dR} \right)_{R_0} R \right| v' \right\rangle \quad (56)$$

$$= \left(\frac{d\mu_{el}}{dR} \right)_{R_0} \langle v | R | v' \rangle \quad (57)$$

Quindi il momento di transizione risulta proporzionale alla derivata del momento di dipolo elettronico. Ricordando che quest'ultimo corrisponde alla derivata prima della energia col segno cambiato

$$\mu_{vv'} \propto \left(\frac{d\mu_{el}}{dR} \right) = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F \partial R} \right) \quad (58)$$

3 Metodi perturbativi

I metodi perturbativi sembrano essere i più naturali, dato che stiamo studiando la risposta del sistema ad una perturbazione. Consideriamoli dal punto di vista generale, cioè senza scendere nei dettagli del tipo di funzione d'onda impiegata come stato imperturbato.

Le equazioni perturbative si impostano immaginando di conoscere le autosoluzioni di un hamiltoniano imperturbato H_0

$$H = H_0 + \lambda V \quad H_0 \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} \quad (59)$$

e si cerca di risolvere, per lo stato di più bassa energia, la corrispondente equazione ad autovalori che include la perturbazione V

$$(H_0 + \lambda V) \Psi = E \Psi \quad (60)$$

attraverso una espansione in serie di potenze del parametro di perturbazione λ

$$\Psi(\lambda) = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (61)$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (62)$$

che permette di cercare la soluzione attraverso la soluzione separata delle risultanti equazioni ordine per ordine. Imponiamo poi la condizione che $\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(n)} \rangle = 0$ per $n = 1, 2, \dots$ che corrisponde alla normalizzazione intermedia $\langle \Psi(\lambda) | \Psi^{(0)} \rangle = 1$ in cui la funzione d'onda finale

non è normalizzata ad uno. Questa scelta permette di scrivere l'energia come un elemento di matrice anziché come un valor medio

$$E = \langle \Psi^{(0)} | H_0 + \lambda V | \Psi \rangle \quad (63)$$

$$= \langle \Psi^{(0)} | H_0 + \lambda V | \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \rangle \quad (64)$$

$$\begin{aligned} &= E^{(0)} + \lambda [\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(1)} \rangle] \\ &\quad + \lambda^2 [\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(2)} \rangle] + O(\lambda^3) \\ &= E^{(0)} + \lambda \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle + O(\lambda^3) \end{aligned}$$

Nel caso $\lambda V = -\hat{\mu}F$ poniamo $\lambda = F$ (intensità del campo elettrico costante) e $V = -\hat{\mu}$ (operatore di interazione) otteniamo

$$E(F) = E^{(0)} - F \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi^{(0)} \rangle - F^2 \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (65)$$

Poiché gli elementi di matrice non dipendono da F , essi sono proprio le derivate dell'energia che si riferiscono alla funzione d'onda imperturbata, ovvero a campo elettrico nullo

$$E^{(1)} = \left(\frac{\partial E}{\partial F} \right)_0 = \langle \Psi^{(0)} | -\hat{\mu} | \Psi^{(0)} \rangle = -\mu_0 \quad (66)$$

$$E^{(2)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right)_0 = 2 \langle \Psi^{(0)} | -\hat{\mu} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (67)$$

in cui verifichiamo che anche con il metodo perturbativo la derivata prima esprime il momento di dipolo permanente della molecola. Per identificare la derivata seconda con la polarizzabilità elettrica occorre scrivere l'espansione del momento di dipolo in funzione del campo elettrico (43b)

$$\mu(F) = \mu_0 + \alpha F + \frac{1}{2} \beta F^2 + \dots \quad (68)$$

e calcolarne il valore di attesa usando l'espansione perturbativa della funzione d'onda.

$$\mu = \frac{\langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \approx \frac{\langle \Psi^{(0)} + F \Psi^{(1)} | \hat{\mu} | \Psi^{(0)} + F \Psi^{(1)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} + F \Psi^{(1)} | \Psi^{(0)} + F \Psi^{(1)} \rangle} \quad (69)$$

$$= \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi^{(0)} \rangle + 2F \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi^{(1)} \rangle}{1 + F^2 \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle} \quad (70)$$

$$= \mu_0 + 2F \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi^{(1)} \rangle + O(F^2) \quad (71)$$

dove si ritrova il momento di dipolo permanente μ_0 e si può identificare la polarizzabilità dal confronto con l'equazione precedente

$$\alpha = 2 \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi^{(1)} \rangle = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right)_0 \quad (72)$$

Mentre μ_0 è un osservabile fisico e può essere calcolato "di fatto" dalla sola funzione d'onda imperturbata, l'espressione per la polarizzabilità richiede la conoscenza della correzione al primo ordine per la funzione d'onda.

La correzione al primo ordine della funzione d'onda si ottiene sostituendo nell'equazione di Schroedinger (60) l'espansione in serie della funzione d'onda e dell'energia

$$(H_0 + \lambda V) (\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)}) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)}) (\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)}) \quad (73)$$

e considerando i termini del primo ordine in λ si ottiene

$$(E^{(0)} - H_0) \Psi^{(1)} = (V - E^{(1)}) \Psi^{(0)} \quad (74)$$

Considerando l'inverso dell'operatore $(E^{(0)} - H_0)$, premoltiplicando per il proiettore complementare allo stato di riferimento

$$Q = \sum_{k>0} |\Psi_k^{(0)}\rangle \langle \Psi_k^{(0)}| \quad (75)$$

che commuta con H_0 e non altera $\Psi^{(1)}$, si ottiene l'usale espressione (adesso abbiamo aggiunto l'indice 0 allo stato ed energia di riferimento per distinguerlo dagli altri stati)

$$\Psi_0^{(1)} = (E_0^{(0)} - H_0)^{-1} (V - E_0^{(1)}) \Psi_0^{(0)} \quad (76)$$

$$= \sum_{k>0} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle}{(E_0^{(0)} - E_k^{(0)})} \Psi_k^{(0)} \quad (77)$$

$$= - \sum_{k>0} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{(E_0^{(0)} - E_k^{(0)})} \Psi_k^{(0)} \quad (78)$$

dove nell'ultimo passaggio si è posto $V = -\hat{\mu}$. Sostituendo nell'espressione della polarizzabilità si ottiene infine

$$\alpha = 2 \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi^{(1)} \rangle = 2 \sum_{k>0} \frac{\left| \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{\mu} | \Psi_0^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_k^{(0)} - E_0^{(0)})} \quad (79)$$

che risulta essere una quantità sempre positiva, almeno considerando una sola componente direzionale. Va però ricordato che la polarizzabilità è un tensore per cui una espressione più completa per un elemento è

$$\alpha_{xy} = 2 \sum_{k>0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{x} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{y} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{(E_k^{(0)} - E_0^{(0)})} \quad (80)$$

che può essere ottenuta usando la teoria perturbativa in presenza di una doppia perturbazione.

Queste formule valgono in principio solo se conosciamo gli autostati esatti dell'hamiltoniano imperturbato, ma possono essere applicate anche quando si conoscono delle approssimazioni delle autosoluzioni imperturbate. Per le proprietà del secondo ordine occorre in tutti i casi sommare su tutti gli stati eccitati della molecola, cosa non troppo efficiente dal punto di vista computazionale.

4 Calcolo delle derivate analitiche dell'energia

I metodi perturbativi, anche se i più naturali da un punto di vista logico, sono poco efficienti essenzialmente per due ragioni:

1. richiedono somme su tutti gli stati
2. mostrano una notevole dipendenza dalla base impiegata, ovvero la convergenza con la base è piuttosto lenta.

La tecnica basata sulle derivate della energia rappresenta una valida alternativa, ed è in principio assai semplice da un punto di vista concettuale: si scrive la espressione dell'energia in presenza di una perturbazione e si deriva analiticamente n volte rispetto ad un parametro della perturbazione. In questo modo si ricava la proprietà, o risposta, di ordine n correlata a quel tipo di perturbazione. La sua implementazione pratica può essere invece molto complicata a seconda del metodo e della corrispondente funzione d'onda scelti. È chiaro che, ove possibile, cercheremo di sfruttare il teorema di Hellmann-Feynman.

Prima di procedere nello sviluppo delle formule delle derivate, è opportuno distinguere tra i metodi variazionali come HF, DFT, MCSCF, CI per i quali l'espressione dell'energia viene scritta come un valore di attesa

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | H_0 + \lambda V | \Psi(\lambda) \rangle \quad (81)$$

da altri metodi non variazionali molto usati che mostrano diverse espressioni per l'energia. Ad esempio per il metodo perturbativo più usato, lo MP2 e per il metodo Coupled Cluster (CC) le corrette espressioni sono, rispettivamente,

$$\begin{array}{ll} \text{MP2} & E = \langle \Psi(0) | H_0 + \lambda V | \Psi(\lambda) \rangle \\ \text{CC} & E = \langle \Psi(\lambda) | e^{-T} (H_0 + \lambda V) e^T | \Psi(\lambda) \rangle \quad \text{con } e^{-T} \neq e^{T^\dagger} \end{array}$$

Può risultare interessante chiederci in quale modo la Ψ dipende dal parametro λ , per poter eventualmente sfruttare le sue proprietà variazionali. Usualmente tale dipendenza si esplicita indirettamente attraverso dei parametri variazionali e/o non, che sono in generale diversi per tipo e quantità a seconda del metodo di calcolo impiegato. Detti

a : coefficienti di espansione degli orbitali molecolari,

c : coefficienti di espansione dei determinanti di Slater (o delle configurazioni elettroniche, che sono delle combinazioni lineari di determinanti)

I metodi presi in esame presentano le seguenti caratteristiche

metodo	coeff. degli orbitali a	coeff. dei determinanti c
HF,DFT	variazionali	assenti
CI	non variazionali	variazionali
MP , CC	non variazionali	non variazionali
MCSCF	variazionali	variazionali

Val la pena di notare che per il metodo CI i coefficienti degli orbitali sono usualmente determinati da un precedente calcolo HF-SCF e corrispondono ai migliori possibili per il singolo determinante, e quindi non sono i migliori possibili per la espansione multi determinantale del metodo CI. È chiaro che la questione non si pone per il calcolo full-CI, il cui risultato è indifferente dalla specifica scelta degli orbitali, ma dipendo solo dallo spazio funzionale che essi sottendono.

VIA VIA Il trattamento che segue vale solo per i casi variazionali in cui l'energia è scritta come un valore di attesa: HF, MCSCF, CI. La espressione (81) corrisponde perciò ad una energia in cui la $\Psi(\lambda)$ è determinata variazionalmente per ogni valore di λ , ovvero tutti i parametri variazionali sono ottimizzati per ogni valore di λ (quindi non vale per CI incompleto). La derivata prima della (81), supponendo che la funzione d'onda sia reale, è

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi | V | \Psi \rangle + 2 \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle \quad (82)$$

e se chiamiamo $\Psi_0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \Psi(\lambda)$ (funzione d'onda in assenza di perturbazione) la derivata prima a campo zero è

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_0 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle + 2 \left\langle \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right|_0 | H_0 | \Psi_0 \right\rangle \quad (83)$$

Per semplificare questa espressione (che ha un termine aggiuntivo rispetto all'espressione del teorema di Hellmann-Feynman) possiamo sfruttare le proprietà variazionali della Ψ . Definendo con C l'insieme dei parametri variazionali ($a + c$), che saranno una funzione di λ , possiamo esprimere in modo più dettagliato la dipendenza della Ψ dalla perturbazione

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = \sum_m \frac{\partial \Psi}{\partial C_m} \frac{\partial C_m}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Psi}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial \lambda} \quad (84)$$

in cui il prodotto delle due derivate va inteso come un prodotto scalare. Sostituendola nella 82 si ottiene

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi | V | \Psi \rangle + 2 \frac{\partial C}{\partial \lambda} \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial C} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle \quad (85)$$

L'ultimo elemento di matrice assume un preciso significato: corrisponde alla derivata prima dell'energia rispetto ai parametri attraverso cui è espressa la funzione d'onda

$$\frac{\partial E}{\partial C} = \frac{\partial}{\partial C} \langle \Psi(C) | H_0 + \lambda V | \Psi(C) \rangle = 2 \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial C} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle \quad (86)$$

Per i metodi in cui tutti i parametri sono ottimizzati (HF,DFT,MCSCF) questo termine deve essere nullo per ogni valore di λ , incluso il caso $\lambda = 0$. Per i non variazionali (CI incompleto incluso) questa notevole semplificazione non vale ed il calcolo diventa più complesso. Sostituendo nelle eq. (82,83) si ottiene

$$\text{per metodi completamente variazionali} \quad (87)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi(\lambda) | V | \Psi(\lambda) \rangle \quad (88)$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_0 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \quad (89)$$

che quindi soddisfa il teorema di Hellmann-Feynman. Concludiamo quindi che

**quei metodi in cui tutti i parametri variazionali sono ottimizzati
soddisfano il teorema di Hellmann-Feynman**

Questo non significa ovviamente che il risultato che si ottiene è esatto, ma semplicemente che abbiamo a disposizione una relazione per semplificare i calcoli.

Eseguiamo adesso la derivata seconda, per funzioni d'onda qualsiasi, derivando ancora la (85) ed introducendo una notazione più compatta che ci aiuterà a sviluppare meglio le formule che adesso si fanno un poco complicate. Definendo

$$\dot{C} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \quad \text{e} \quad \dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial C} \quad (90)$$

la derivata seconda si può scrivere

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\langle \Psi | V | \Psi \rangle + 2\dot{C} \left\langle \dot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle \right] \quad (91)$$

$$= 2\dot{C} \left\langle \dot{\Psi} | V | \Psi \right\rangle + 2\ddot{C} \left\langle \dot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle + 2\dot{C} \left\langle \ddot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle \dot{C} \quad (92)$$

$$+ 2\dot{C} \left\langle \dot{\Psi} | V | \Psi \right\rangle + 2\dot{C} \left\langle \dot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \dot{\Psi} \right\rangle \dot{C} \quad (93)$$

alla quale siamo interessati per $\lambda = 0$. Definendo per semplicità $\dot{\Psi}|_{\lambda=0} \equiv \dot{\Psi}_0$ si ottiene

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right|_0 = 4\dot{C} \left\langle \dot{\Psi}_0 | V | \Psi_0 \right\rangle + 2\dot{C} \left\langle \dot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle \quad (94)$$

$$+ 2\dot{C} \left\langle \ddot{\Psi}_0 | H_0 | \Psi_0 \right\rangle \dot{C} + 2\dot{C} \left\langle \dot{\Psi}_0 | H_0 | \dot{\Psi}_0 \right\rangle \dot{C} \quad (95)$$

Va ricordato che il secondo termine del membro di destra $\langle \partial \Psi / \partial C | H_0 + \lambda V | \Psi \rangle$ è nullo per le condizioni di stazionarietà dell'energia, nel caso di metodi completamente variazionali. L'espressione sopra richiede il calcolo della derivata seconda della funzione d'onda, che, come vedremo nel seguito, è in generale abbastanza complicato. Le proprietà dei metodi variazionali ci vengono però ancora in aiuto. Infatti, notiamo che la eq.(86) deve essere nulla per ogni valore della perturbazione, ovvero i parametri C sono tali da rendere stazionaria l'energia per ogni valore di λ . Quindi è una costante rispetto al parametro di perturbazione e la sua derivata totale rispetto a λ è ovunque zero. Per la derivata seconda dell'energia ottenuta con metodi completamente variazionali l'unico termine è quello di Hellmann-Feynmann e si può derivare direttamente la (87) ottenendo in modo assai semplice

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right|_0 = 2\dot{C} \left\langle \dot{\Psi} | V | \Psi \right\rangle_0 \quad (96)$$

$$= 2 \left(\frac{\partial C}{\partial \lambda} \right) \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial C} | V | \Psi_0 \right\rangle \quad (97)$$

$$= 2 \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} | V | \Psi_0 \right\rangle \quad (98)$$

nella quale basta conoscere la derivata prima della funzione d'onda rispetto al parametro della perturbazione per poter ottenere la derivata seconda della energia. Questo risultato si inserisce in una regola generale nota come "**regola del 2n+1**" che afferma:

**per funzioni d'onda variazionali,
la conoscenza della derivata della funzione d'onda all'ordine n
è sufficiente per calcolare la derivata dell'energia all'ordine $2n+1$**

Questa espressione è formalmente identica alla espressione ricavata dalla teoria perturbativa, ricordando che

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \rightarrow \Psi_0^{(1)} \quad (99)$$

Inoltre coincide con risultato che si avrebbe per la funzione d'onda esatta derivando una seconda volta l'espressione del teorema di Hellmann-Feynman.

Per metodi non variazionali (CI,MP2,CC) l'espressione (98) non risulta valida per cui non ci sono semplificazioni che permettono di evitare il calcolo della $\partial^2 \Psi / \partial \lambda^2$ per ottenere la derivata seconda della energia. È stato però proposto un altro metodo basato sui moltiplicatori di Lagrange (minimizzazione con vincoli) che complica un poco le formule ma permette di evitare il calcolo della derivata seconda della funzione d'onda.

4.1 Hamiltoniano con perturbazione al primo e secondo ordine

Vedremo in seguito che la presente trattazione non è completa quando la perturbazione inserita nell'hamiltoniano corrisponde ad un campo magnetico. In questo caso infatti la perturbazione, oltre al termine λV visto finora, inserisce anche un termine del secondo ordine, cioè un termine in B^2 . In questo caso l'hamiltoniano perturbato viene scritto come

$$H = H_0 + \lambda V + \lambda^2 W \quad (100)$$

con V e W due diversi operatori. Le formule delle derivate vanno in questo caso modificate aggiungendo il nuovo termine. La derivata prima a campo nullo rimane inalterata, ma non la derivata seconda a cui va aggiunto il valore medio dell'operatore di perturbazione al secondo ordine

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi(\lambda) | V | \Psi(\lambda) \rangle + 2\lambda \langle \Psi(\lambda) | W | \Psi(\lambda) \rangle \quad (101)$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_0 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \quad (102)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right|_0 = 2 \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} | V | \Psi_0 \right\rangle + 2 \langle \Psi_0 | W | \Psi_0 \rangle \quad (103)$$

5 Metodo delle derivate numeriche

Un modo alternativo consiste nell'eseguire diversi calcoli in presenza della perturbazione, e calcolare numericamente le derivate della energia rispetto alla perturbazione stessa. Per esempio la derivata prima potrebbe essere calcolata

$$\left. \frac{dE}{d\lambda} \right|_{\lambda_0} = \frac{E(\lambda_0 + \Delta) - E(\lambda_0 - \Delta)}{2\Delta} \quad (104)$$

Questo metodo ha il vantaggio di essere semplice da implementare, almeno in principio. Gli svantaggi sono legati alla bassa precisione, determinata dalla difficoltà di una rappresentazione

"bilanciata" della energia al variare della forza della perturbazione, al numero eccessivo di calcoli necessari (nel caso per esempio di frequenze vibrazionali il numero di derivate seconde è notevole) nonché alla necessità di lavorare con funzioni d'onda complesse nel caso la perturbazione sia un campo magnetico. Tutto sommato non viene molto usato nella attuale ricerca.

6 Coupled Perturbed Hartree Fock (CPHF)

Mentre per le proprietà molecolari del primo ordine il calcolo della funzione di risposta non è necessaria, per quelle del secondo ordine è necessario conoscere come la funzione d'onda risponde alla perturbazione al primo ordine. Sfruttando la regola del $(2n+1)$ la risposta lineare (primo ordine) ci permette di calcolare proprietà fino terzo ordine perturbativo.

L'espressione generale che fornisce una equazione per la risposta lineare si può ricavare dalla equazione variazionale già vista (includiamo per completezza anche il termine del secondo ordine)

$$\frac{\partial E}{\partial C} = 2 \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial C} | H_0 + \lambda V + \lambda^2 W | \Psi \right\rangle = 0 \quad (105)$$

imponendo la condizione che essa sia valida per ogni valore di λ , incluso il caso $\lambda = 0$. Se questa espressione deve essere nulla per ogni valore della perturbazione, allora vuol dire che il suo valore non dipende dal parametro di perturbazione λ , e quindi la sua derivata rispetto a λ deve essere nulla per ogni valore di λ . Derivando si ottiene

$$\frac{d}{d\lambda} \left\langle \dot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle = \dot{C} \left\langle \ddot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \Psi \right\rangle + \left\langle \dot{\Psi} | V | \Psi \right\rangle \quad (106)$$

$$+ \left\langle \dot{\Psi} | H_0 + \lambda V | \dot{\Psi} \right\rangle \dot{C} \quad (107)$$

che quando $\lambda = 0$ diventa

$$\dot{C} \left\langle \ddot{\Psi} | H_0 | \Psi \right\rangle + \left\langle \dot{\Psi} | V | \Psi \right\rangle + \left\langle \dot{\Psi} | H_0 | \dot{\Psi} \right\rangle \dot{C} = 0 \quad (108)$$

$$\text{equazione per la risposta al primo ordine della funzione d'onda} \quad (109)$$

in cui le incognite sono gli elementi del vettore $\dot{C} = dC/d\lambda$. Si noti che due termini dipendono solo dalle proprietà della funzione d'onda imperturbata, mentre il termine $\left\langle \dot{\Psi} | V | \Psi \right\rangle$ include il tipo di perturbazione. A seconda del tipo di funzione scelta questa equazione può diventare molto complicata. Comunque possiamo affrontare il problema della risposta in modo particolare, riferendoci al caso di una funzione d'onda a singolo determinante che obbedisce alle equazioni di Hartree-Fock in presenza di un termine mono-elettronico aggiuntivo che tratteremo come una perturbazione. Supporremo di trattare il caso in cui tale perturbazione sia indipendente dal tempo, per esempio sia un campo elettrico statico ed uniforme nello spazio.

In caso di assenza di perturbazione le equazioni di Fock per il caso di gusci chiusi, sono

$$\begin{aligned}
\Psi &= \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \|\varphi_{1\alpha} \dots \varphi_{N\alpha} \varphi_{1\beta} \dots \varphi_{N\beta}\| \\
(h+G) \varphi_j &= \varepsilon_j \varphi_j & j = 1\alpha \dots N\alpha, 1\beta \dots N\beta \\
(h+G) \varphi_\mu &= \varepsilon_\mu \varphi_\mu & \mu = (N+1)\alpha \dots M\alpha, (N+1)\beta \dots M\beta \\
G &= \sum_{m=1}^N (2J_m - K_m) \\
E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \sum_{m=1}^N h_{mm} + \sum_{l,m}^N (2J_{ml} - K_{ml})
\end{aligned}$$

dove i φ_j sono orbitali spaziali doppiamente occupati ($n_j = 2$), i φ_μ sono vuoti e $2N$ è il numero di elettroni della molecola. Gli indici greci μ, ν sono usati per gli orbitali vuoti, che non compaiono nel singolo determinante. L'operatore di Fock F è stato scritto esplicitando la parte monoelettronica e la parte che esprime la repulsione inter-elettronica media. In presenza di una perturbazione λV , le equazioni si scrivono

$$(h + \lambda V + G(\lambda)) \varphi_j(\lambda) = \varepsilon_j(\lambda) \varphi_j(\lambda) \quad (110)$$

dove la dipendenza dal parametro λ è stata esplicitata. Notare che la parte monoelettronica (energia cinetica e di attrazione nucleare) non dipende da λ , mentre il termine di repulsione inter elettronica G dipende da λ poiché gli orbitali occupati (che formano la matrice densità) vi dipendono. Vogliamo determinare come cambia il miglior singolo determinante al variare di λ , ed in particolare come cambiano gli orbitali occupati φ_j . Eseguiamo uno sviluppo perturbativo di tutto ciò che dipende da λ , usando come di consueto la normalizzazione intermedia per gli orbitali, che supponiamo reali,

$$\varphi_j(\lambda) = \varphi_j^{(0)} + \lambda \varphi_j^{(1)} + \lambda^2 \varphi_j^{(2)} + \dots \quad (111a)$$

$$\varepsilon_j(\lambda) = \varepsilon_j^{(0)} + \lambda \varepsilon_j^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_j^{(2)} + \dots \quad (111b)$$

$$G(\lambda) = G^{(0)} + \lambda G^{(1)} + \lambda^2 G^{(2)} + \dots \quad (111c)$$

dove si nota facilmente che

$$\varphi_j^{(1)} = \left(\frac{\partial \varphi_j}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0}$$

esprime la risposta lineare dello orbitale j -esimo alla perturbazione, mentre la stessa espansione del miglior singolo determinante è analoga alle precedenti

$$\Psi(\lambda) = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (112)$$

dove

$$\Psi^{(1)} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \quad (113)$$

viene a dipendere dalla risposta lineare dei singoli orbitali ($C = (1/\sqrt{(2N)!})$)

$$\Psi(\lambda) = C \left\| \left(\varphi_{1\alpha}^{(0)} + \lambda \varphi_{1\alpha}^{(1)} + \dots \right) \dots \left(\varphi_{N\beta}^{(0)} + \lambda \varphi_{N\beta}^{(1)} + \dots \right) \right\| \quad (114)$$

Ricordando la linearità dei determinanti per cui $\|(a+b)c\| = \|ac\| + \|bc\|$ e separando i termini con la stessa potenza di λ si ottiene

$$\begin{aligned}\Psi(\lambda) &= \Psi^{(0)} + \lambda C \sum_j \sum_{\sigma}^{\alpha\beta} \left\| \varphi_{1\alpha}^{(0)} \dots \varphi_{j\sigma}^{(1)} \dots \varphi_{N\beta}^{(0)} \right\| + \lambda^2 \dots \\ &= \Psi^{(0)} + \lambda \sum_{j\sigma} \Psi_{j\sigma} + \lambda^2 \sum_{j\sigma} \sum_{k\tau} \Psi_{j\sigma, k\tau} + \dots\end{aligned}\quad (115)$$

dove $\Psi_{j\sigma}$ rappresenta un determ. di Slater in cui a $\varphi_{j\sigma}^{(0)}$ è stato sostituito $\varphi_{j\sigma}^{(1)}$ e similmente per $\Psi_{j\sigma, k\tau} \dots$. Al secondo ordine ci saranno anche altri termini contenenti una singola sostituzione con un orbitale perturbato al secondo ordine. **Quindi per conoscere la risposta lineare della funzione d'onda HF $\Psi^{(1)}$ è sufficiente determinare la risposta lineare dei singoli orbitali occupati $\varphi_j^{(1)}$.**

Sostituendo le espansioni (111) nelle equazioni di Fock (110) ed eguagliando i termini con la stessa potenza di λ si ottengono le equazioni perturbative

$$\left(h + G^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) \varphi_j^{(0)} = 0 \quad (116a)$$

$$\left(h + G^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) \varphi_j^{(1)} + \left(V + G^{(1)} - \varepsilon_j^{(1)} \right) \varphi_j^{(0)} = 0 \quad (116b)$$

$$\left(h + G^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) \varphi_j^{(2)} + \left(V + G^{(1)} - \varepsilon_j^{(1)} \right) \varphi_j^{(1)} + \left(G^{(2)} - \varepsilon_j^{(2)} \right) \varphi_j^{(0)} = 0 \quad (116c)$$

Oltre a queste equazioni, dobbiamo anche preoccuparci che gli orbitali perturbati continuino a rimanere ortonormali, dato che essi sono utilizzati per qualunque valore di λ , per costruire il migliore determinante di Slater. *In caso di non ortogonalità, la antisimmetria potrebbe distruggere una parte di essi.* Quindi cerchiamo le **condizioni di ortonormalità**

$$\left\langle \varphi_j^{(0)} + \lambda \varphi_j^{(1)} + \frac{1}{2} \lambda^2 \varphi_j^{(2)} + \dots \mid \varphi_k^{(0)} + \lambda \varphi_k^{(1)} + \frac{1}{2} \lambda^2 \varphi_k^{(2)} + \dots \right\rangle = \delta_{jk} \quad (117)$$

Potremo anche richiedere che i $\varphi_j(\lambda)$ si mantengano ortogonormali a tutti gli ordini, per cui deve valere

$$\begin{array}{ll}\text{ordine 0} & \left\langle \varphi_j^{(0)} \mid \varphi_k^{(0)} \right\rangle = \delta_{jk} \\ \text{ordine 1} & \left\langle \varphi_j^{(0)} \mid \varphi_k^{(1)} \right\rangle + \left\langle \varphi_j^{(1)} \mid \varphi_k^{(0)} \right\rangle = 0 \qquad \left\langle \varphi_j^{(0)} \mid \varphi_j^{(1)} \right\rangle = 0 \\ \text{ordine 2} & \left\langle \varphi_j^{(2)} \mid \varphi_k^{(0)} \right\rangle + 2 \left\langle \varphi_j^{(1)} \mid \varphi_k^{(1)} \right\rangle + \left\langle \varphi_j^{(0)} \mid \varphi_k^{(2)} \right\rangle = 0\end{array}$$

da cui si deduce che per ogni orbitale, **la correzione al primo ordine deve essere ortogonale all'orbitale imperturbato.** Val la pena di notare che nonostante i $\varphi_j(\lambda)$ siano espansi nel modo intermedio (ovvero prendendo coefficiente uguale ad uno per il termine di ordine zero), le condizioni di ortonormalità possono essere soddisfatte imponendo opportuni vincoli sulle correzioni ordine per ordine. E' conveniente esprimere le correzioni perturbative degli orbitali mediante una proiezione sugli orbitali imperturbati

$$\varphi_j^{(n)} = \sum_{r=1}^M C_{rj}^{(n)} \varphi_r^{(0)} \qquad C_{rj}^{(n)} = \left\langle \varphi_r^{(0)} \mid \varphi_j^{(n)} \right\rangle \quad (118)$$

dove j indica un orbitale occupato, r un orbitale qualsiasi e M è il numero complessivo di orbitali spaziali. In questo modo gli effetti della perturbazione sono trasferiti da una funzione a dei coefficienti di espansione. Considerando la (115) appare evidente che nei termini del primo ordine, la correzione $\varphi_j^{(1)}$ deve proiettarsi solo sugli orbitali vuoti. Quindi la corretta espansione delle correzioni al primo ordine è

$$\varphi_j^{(1)} = \sum_{\mu=N+1}^M C_{\mu j}^{(1)} \varphi_\mu^{(0)} \quad (119)$$

che soddisfa alle equazioni di ortonormalità del primo ordine

$$\langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_k^{(1)} \rangle + \langle \varphi_j^{(1)} | \varphi_k^{(0)} \rangle \quad (120)$$

$$= \sum_{\mu=N+1}^M \left[C_{\mu k}^{(1)} \langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_\mu^{(0)} \rangle + C_{\mu j}^{(1)} \langle \varphi_\mu^{(0)} | \varphi_k^{(0)} \rangle \right] \quad (121)$$

$$= \sum_{\mu=N+1}^M \left[C_{\mu k}^{(1)} \delta_{j\mu} + C_{\mu j}^{(1)} \delta_{\mu k} \right] = 0 \quad (122)$$

Consideriamo adesso la equazione del primo ordine (116b) : sostituiamo la espansione per $\varphi_j^{(1)}$

$$\sum_\nu C_{\nu j}^{(1)} \left(h + G^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) \varphi_\nu^{(0)} + \left(V + G^{(1)} - \varepsilon_j^{(1)} \right) \varphi_j^{(0)} = 0 \quad (123)$$

e premoltiplichiamo per $\varphi_\mu^{(0)}$ (orbitale vuoto) e integriamo sulle variabili spaziali

$$\sum_\nu C_{\nu j}^{(1)} \langle \varphi_\mu^{(0)} | \left(h + G^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) \varphi_\nu^{(0)} \rangle + \langle \varphi_\mu^{(0)} | \left(V + G^{(1)} - \varepsilon_j^{(1)} \right) \varphi_j^{(0)} \rangle = 0 \quad (124)$$

Sfruttando le equazioni di Fock all'ordine zero $(h + G^{(0)}) |\varphi_\nu^{(0)}\rangle = \varepsilon_\nu |\varphi_\nu^{(0)}\rangle$ nel primo termine e notando che il termine con $\varepsilon_j^{(1)}$ viene moltiplicato per un prodotto scalare nullo $\langle \varphi_\mu^{(0)} | \varphi_j^{(0)} \rangle = 0$, si ottiene

$$C_{\mu j}^{(1)} \left(\varepsilon_\mu^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) + V_{\mu j} + G_{\mu j}^{(1)} = 0 \quad (125)$$

Dobbiamo calcolare adesso un elemento di matrice dell'operatore $G^{(1)}$. La variazione al primo ordine può essere scritta utilizzando la serie perturbativa (111a) per ciascun orbitale occupato che compare in $G(\lambda)$ (definiamo $|k\rangle \equiv |\varphi_k^{(0)}\rangle$ e $|k^{(1)}\rangle \equiv |\varphi_k^{(1)}\rangle$ per semplificare la notazione)

$$\langle \mu | G | j \rangle = \sum_k \left\{ 2 \langle \mu | (k + \lambda k^{(1)} + \dots) | j (k + \lambda k^{(1)} + \dots) \rangle + 2 \langle \mu | (k + \lambda k^{(1)} + \dots) | j (k + \lambda k^{(1)} + \dots) \rangle \right\} \quad (126)$$

e prendendo tutti i termini del primo ordine si ottiene l'elemento di matrice di $G^{(1)}$

$$\langle \mu | G^{(1)} | j \rangle = \sum_k \left[2 \langle \mu k^{(1)} | j k \rangle + 2 \langle \mu k | j k^{(1)} \rangle - \langle \mu k^{(1)} | k j \rangle - \langle \mu k | k^{(1)} j \rangle \right] \quad (127)$$

$$= \sum_{k\nu} C_{\nu k}^{(1)} \left[2 \langle \mu \nu | j k \rangle + 2 \langle \mu k | j \nu \rangle - \langle \mu \nu | k j \rangle - \langle \mu k | \nu j \rangle \right] \quad (128)$$

$$= \sum_{k\nu} C_{\nu k}^{(1)} \left[4 \langle \mu \nu | j k \rangle - \langle \mu \nu | k j \rangle - \langle \mu k | \nu j \rangle \right] \quad (129)$$

che sostituita nella (125)

$$C_{\mu j}^{(1)} \left(\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) + V_{\mu j} + \sum_{k\nu} C_{\nu k}^{(1)} [4 \langle \mu\nu | jk \rangle - \langle \mu\nu | kj \rangle - \langle \mu k | \nu j \rangle] = 0 \quad (130)$$

$$\sum_{k\nu} C_{\nu k}^{(1)} \left[\delta_{\mu\nu} \delta_{jk} \left(\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) + 4 \langle \mu\nu | jk \rangle - \langle \mu\nu | kj \rangle - \langle \mu k | \nu j \rangle \right] = -V_{\mu j} \quad (131)$$

Definendo adesso la matrice (costruita con gli orbitali imperturbati)

$$(\mathbf{M} + \mathbf{Q})_{\mu j, \nu k} = \delta_{\mu\nu} \delta_{jk} \left(\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right) + 4 \langle \mu\nu | jk \rangle - \langle \mu\nu | kj \rangle - \langle \mu k | \nu j \rangle \quad (132)$$

in cui gli indici delle righe e colonne sono tutte possibili coppie orbitale occupato/vuoto, e analogamente i vettori colonna $\mathbf{C}^{(1)}$ e $\mathbf{V}$, si ottiene il sistema di equazioni lineari del metodo Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF)

$$\boxed{(\mathbf{M} + \mathbf{Q}) \mathbf{C}^{(1)} = -\mathbf{V}} \quad (133)$$

in cui i coefficienti incogniti in $\mathbf{C}^{(1)}$ possono essere ottenuti invertendo la matrice $(\mathbf{M} + \mathbf{Q})$

$$\mathbf{C}^{(1)} = -(\mathbf{M} + \mathbf{Q})^{-1} \mathbf{V} \quad (134)$$

o attraverso metodi iterativi. Da notare che la correzione al primo ordine degli orbitali occupati $\mathbf{C}^{(1)}$ risulta dal prodotto di una matrice che contiene la "*risposta della molecola*" per un vettore che contiene la *perturbazione* (lineare)

Correz. perturb ordine 1 = Funz. Risposta Statica Lineare · Perturbazione

6.1 Equazioni CPHF dal teorema di Brillouin

Mostriamo adesso che questa stessa equazione finale CPHF per i $C_{\mu k}^{(1)}$ può essere ottenuta imponendo che il teorema di Brillouin

$$\langle \varphi_j(\lambda) | h + \lambda V + G(\lambda) | \varphi_{\mu}(\lambda) \rangle = 0 \quad n_j = 2 \quad n_{\nu} = 0 \quad (135)$$

risulti soddisfatto fino al primo ordine perturbativo. Espandendo nell'equazione sopra le quantità che dipendono dalla perturbazione

$$\langle \varphi_j^{(0)} + \lambda \varphi_j^{(1)} | h + \lambda V + G^{(0)} + \lambda G^{(1)} | \varphi_{\mu}^{(0)} + \lambda \varphi_{\mu}^{(1)} \rangle = 0 \quad (136)$$

si ottiene l'equazione del il primo ordine

$$\langle \varphi_j^{(0)} | V + G^{(1)} | \varphi_{\mu}^{(0)} \rangle + \langle \varphi_j^{(1)} | h + G^{(0)} | \varphi_{\mu}^{(0)} \rangle + \langle \varphi_j^{(0)} | h + G^{(0)} | \varphi_{\mu}^{(1)} \rangle = 0 \quad (137)$$

che si semplifica a

$$\langle \varphi_j^{(0)} | V + G^{(1)} | \varphi_{\mu}^{(0)} \rangle + \varepsilon_{\mu}^{(0)} \langle \varphi_j^{(1)} | \varphi_{\mu}^{(0)} \rangle + \varepsilon_j^{(0)} \langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_{\mu}^{(1)} \rangle = 0 \quad (138)$$

In modo del tutto equivalente, questa equazione può anche essere ottenuta imponendo che la derivata prima della (135) rispetto al parametro di perturbazione λ sia nulla. Apparentemente

la (138), sembra più complicata dello sviluppo precedente, perchè stavolta dobbiamo considerare anche le variazioni al primo ordine degli orbitali vuoti. Sostituendo nella condizione di ortogonalità (per orbitali pieni e/o vuoti)

$$\langle \varphi_r^{(0)} | \varphi_s^{(1)} \rangle + \langle \varphi_r^{(1)} | \varphi_s^{(0)} \rangle = 0 \quad (139)$$

le espansioni al primo ordine, si ottiene una relazione che vincola i mescolamenti reciproci al primo ordine tra gli orbitali

$$\sum_{p=1}^M [C_{ps}^{(1)} \langle \varphi_r^{(0)} | \varphi_p^{(0)} \rangle + C_{pr}^{(1)} \langle \varphi_p^{(0)} | \varphi_s^{(0)} \rangle] \quad (140)$$

$$= C_{rs}^{(1)} + C_{sr}^{(1)} = 0 \quad (141)$$

che applicata al caso di una coppia di orbitali pieno vuoto è

$$C_{\mu j}^{(1)} = -C_{j\mu}^{(1)} \quad (142)$$

$$\langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_\mu^{(1)} \rangle = -\langle \varphi_j^{(1)} | \varphi_\mu^{(0)} \rangle \quad (143)$$

che sostituita nella (138) dà luogo a

$$\langle \varphi_j^{(0)} | V + G^{(1)} | \varphi_\mu^{(0)} \rangle + \varepsilon_\mu^{(0)} C_{\mu j}^{(1)} + \varepsilon_j^{(0)} (-C_{\mu j}^{(1)}) = 0 \quad (144)$$

che equivale alla (125) e conseguentemente alla stessa equazione matriciale finale. Abbiamo così dimostrato che le equazioni CPHF soddisfano il teorema di Brillouin fino al primo ordine.

6.2 Calcolo della polarizzabilità HF

Vediamo adesso come calcolare la polarizzabilità elettrica dalla funzione risposta della molecola. Il momento di dipolo in funzione del parametro di perturbazione sarà ($\lambda = F$, $V = -z$)

$$\mu(\lambda) = -\frac{dE}{d\lambda} = -\sum_{j=1}^N 2 \langle \varphi_j | z | \varphi_j \rangle \quad (145)$$

$$= -\sum_j 2 \langle \varphi_j^{(0)} + \lambda \varphi_j^{(1)} | z | \varphi_j^{(0)} + \lambda \varphi_j^{(1)} \rangle \quad (146)$$

$$= -\sum_j 2 \langle \varphi_j^{(0)} | z | \varphi_j^{(0)} \rangle - \lambda \sum_j 4 \langle \varphi_j^{(0)} | z | \varphi_j^{(1)} \rangle + \dots \quad (147)$$

e la sua derivata rispetto a λ , cioè la polarizzabilità,

$$\alpha = -\left. \frac{d^2 E}{d\lambda^2} \right|_0 = \left. \frac{d\mu}{d\lambda} \right|_0 \quad (148)$$

$$= -4 \sum_j \langle \varphi_j^{(0)} | z | \varphi_j^{(1)} \rangle \quad (149)$$

$$= -4 \sum_{\mu j} \langle \varphi_j^{(0)} | z | \varphi_\mu^{(0)} \rangle C_{\mu j}^{(1)} \quad (150)$$

$$= 4 \sum_{\mu j} \sum_{\nu k} \mathbf{V}_{\mu j} (\mathbf{M} + \mathbf{Q})_{\mu j, \nu k}^{-1} \mathbf{V}_{\nu k} \quad (151)$$

$$= 4 \tilde{\mathbf{V}} (\mathbf{M} + \mathbf{Q})^{-1} \mathbf{V} \quad (152)$$

Si noti che, come già visto, la proprietà sia fattorizzata nella matrice dell'operatore di perturbazione e nella matrice di risposta del sistema, indipendente dalla perturbazione. Queste equazioni possono essere anche ricavate nel formalismo della funzione risposta dipendente dal tempo presa nel limite di frequenza nulla della perturbazione.

7 Magnetismo classico

In questa sezione verrà affrontato l'effetto di campi magnetici non dipendenti dal tempo sulle molecole. La teoria generale è praticamente la stessa delle interazioni della materia con campi elettrici, però vi sono diverse complicazioni che nascono dalla maggiore complessità sia concettuale che formale nel considerare i campi magnetici. Prima di affrontare l'argomento facciamo un breve riassunto delle interazioni magnetiche così come vengono solitamente presentate dalla fisica classica e come si originano le proprietà magnetiche della materia.

Il punto di partenza del magnetismo è naturalmente la forza di Lorentz, la cui scoperta segna la connessione tra magnetismo ed elettricità

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad (153)$$

Una carica q (Coulomb) che si muove con velocità uniforme v (m/s), è soggetta ad una forza dovuta ad un campo elettrico E (Volt/m) ed ad un campo magnetico (o meglio vettore induzione magnetica) B (tesla), entrambi eventualmente dipendenti dalle coordinate e dal tempo, ma non dalla velocità della massa considerata. La presenza di un campo magnetico genera quindi una forza sulla carica in movimento perpendicolare alla sua velocità. La componente magnetica della forza è quindi non conservativa poiché essa dipende dalla velocità e non solo dalla posizione.

Questa forza è consistente con le equazioni di Maxwell (nel sistema SI) in forma differenziale (omettiamo d'ora in poi i simboli dei vettori)

$$\begin{aligned} \nabla \cdot E &= \rho/\epsilon_0 && \text{legge di Gauss} \\ \nabla \cdot B &= 0 && \text{nega le cariche magnetiche} \\ \nabla \times E &= -\partial B/\partial t && \text{legge di Faraday} \\ \nabla \times B &= \mu_0 j - \epsilon_0 \mu_0 \partial E/\partial t && \text{legge di Ampère (per } E \text{ statici)} \end{aligned} \quad (154)$$

dove le costanti che compaiono sono

ϵ_0 = permittività nel vuoto (o costante dielettrica nel vuoto) $8.854 \cdot 10^{-12}$ C/J·m (o F/m)

$\mu_0 = 1/(\epsilon_0 c^2)$ = permeabilità nel vuoto (o costante magnetica) $4\pi \cdot 10^{-7}$ N/A²

c = velocità della luce nel vuoto $2.998 \cdot 10^8$ m/s

Come è noto la soluzione di queste equazioni risulta facilitata dalla introduzione del potenziale scalare ϕ e del potenziale vettore A da cui è possibile ricavare i campi vettoriali E e B nel modo seguente

$$E = -\nabla\phi - \frac{\partial A}{\partial t} \quad (155)$$

$$B = \nabla \times A \quad (156)$$

Si possono sfruttare poi due importanti teoremi per risolvere le equazioni di Maxwell

$$\begin{aligned} \int_{Vol} \nabla \cdot \vec{C} \, dv &= \int_{Sup} \vec{C} \cdot \hat{n} \, ds && \text{Teorema di Gauss} \\ \int_{Sup} (\nabla \times \vec{C}) \cdot \hat{n} \, ds &= \int_{Curva} \vec{C} \cdot d\vec{l} && \text{Teorema di Stokes} \end{aligned} \quad (157)$$

in cui $\vec{C}$ è un vettore generico e $\hat{n}$ è il versore normale all'elemento di superficie ds , dl è l'elemento di lunghezza e dv di volume. Nel teorema di Gauss la superficie racchiude il volume e nel teorema di Stokes la curva racchiude la superficie. Inoltre nella seconda il senso di percorrenza della curva dl è legato al senso del versore ortogonale a ds dalla relazione della mano destra.¹ Per esempio applicando il teorema di Stokes alla prima equazione di Maxwell si ottiene il noto risultato noto come la legge di Gauss

$$\int_{Vol} \nabla \cdot E \, dv = \int_{Vol} \rho/\epsilon_0 \, dv \quad (158)$$

$$\int_{Sup} E \cdot \hat{n} \, ds = q/\epsilon_0 \quad (159)$$

che stabilisce che il flusso del campo elettrico E su una superficie chiusa è proporzionale alla carica contenuta in essa. Applicando lo stesso teorema alla seconda equazione $\nabla \cdot B = 0$ si ricava che il flusso del campo magnetico lungo una qualsiasi superficie che racchiude un volume è nullo da cui si deduce che non esiste la carica magnetica.

7.1 Campo Magnetico generato da un filo percorso da corrente

Come primo passo per familiarizzare con il campo magnetico, si consideri un filo conduttore percorso da corrente I nel verso indicato dalla figura, e si voglia calcolarne il campo magnetico prodotto. Considerando costante il campo elettrico la quarta equazione di Maxwell diventa la cosiddetta legge di Ampère

$$c^2 \nabla \times B = j/\epsilon_0 \quad (160)$$

Considerando la superficie circolare della figura con la linea di contorno percorsa nel senso indicato a cui corrisponde un vettore $\hat{n}$ diretto nello stesso verso della corrente, si può scrivere

$$c^2 \int (\nabla \times B) \cdot \hat{n} \, ds = \int (j/\epsilon_0) \cdot \hat{n} \, ds \quad (161)$$

$$c^2 \oint B \cdot dl = I/\epsilon_0 \quad (162)$$

e considerando che per ragioni di simmetria B dovrà avere lo stesso modulo lungo tutto il contorno

$$2\pi R B = I/\epsilon_0 c^2 \quad (163)$$

per cui il risultante campo magnetico è

$$B = \frac{I}{2\pi R \epsilon_0 c^2} \quad (164)$$

diretto in modo tangenziale con il verso secondo la regola della mano destra (il pollice segue la direzione della corrente).

Quindi le linee di forza del campo magnetico sono delle circonferenze, mentre l'intensità diminuisce con la distanza dal filo. Questa equazione viene anche scritta

$$B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2I}{R} \quad (165)$$

¹Regola della mano destra: se si appoggiano le dita della mano destra lungo la curva con le dita rivolte nel senso di dl , il pollice è rivolto nella normale positiva alla superficie $\hat{n}$.

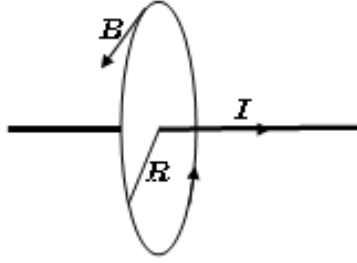


Figure 1: Il campo magnetico generato da una corrente in un filo rettilineo

dove $4\pi\epsilon_0 c^2 = 10^{-7}$ nel sistema SI e l'equazione sopra viene usata per definire l'Ampère: Ad un metro da un filo percorso da una corrente di un ampère il campo magnetico vale $2 \cdot 10^{-7} \text{T}$. L'equazione sopra insegna anche che, diversamente dal campo elettrico, le linee di forza del campo magnetico sono delle linee chiuse che non hanno origine. Questa proprietà deriva strettamente dalla seconda equazione di Maxwell che nega l'esistenza della carica magnetica.

Ricordiamo infine che, in base alla forza di Lorentz, se mettiamo un altro filo parallelo al primo e percorso da una corrente elettrica, i due fili subiranno una forza attrattiva se le due correnti hanno lo stesso senso, repulsiva se le correnti hanno verso opposto. Quindi si può dire che le correnti elettriche stanno al magnetismo come la carica sta all'elettricità: due correnti si attraggono o si respingono attraverso forze magnetiche, così come due cariche fanno attraverso forze elettriche.

7.2 Energia di un dipolo magnetico immerso in un campo magnetico

Una spira percorsa da corrente, non soltanto produce un campo magnetico, ma subisce delle forze se posta in un campo magnetico. Consideriamo una spira rettangolare immersa in un campo magnetico uniforme. Nella figura 2, μ rappresenta il momento dipolare definito da

$$\mu = I \cdot \text{area} \hat{n} = Iab \hat{n} \quad (166)$$

dove $\hat{n}$ è il versore normale al piano della spira diretto secondo la regola della mano destra. Se applichiamo un campo magnetico, dall'espressione della forza di Lorentz $F = qv \times B$ risulta che le forze sui lati opposti sono opposte per cui non c'è nessuna forza risultante. C'è però una coppia che agisce sui lati b che tende a far ruotare la spira. Il modulo di tale forza F si ricava considerando che $I = dq/dt$ e $v = dl/dt$ per cui $I dl = v dq$ che può essere integrata facilmente

$$I \int_0^b dl = v \int_0^q dq \quad (167)$$

ottenendo $Ib = vq$ (dove il vettore I conserva la direzione e verso di v) per cui la forza è

$$F = bI \times B \quad (168)$$

Se il braccio della forza è $a \sin \theta$ allora il momento della forza sarà (in modulo)

$$\tau = a \sin \theta bIB = \mu B \sin \theta \quad (169)$$

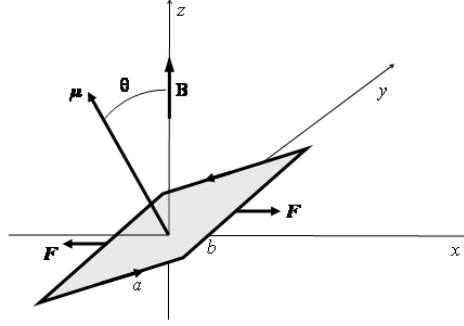


Figure 2: Spira magnetica rettangolare immersa in un campo magnetico uniforme

Si nota quindi che il momento torcente si annulla quando il momento di dipolo è allineato con B e che c'è una forza di richiamo verso questa posizione per cui il segno corretto di τ sarà col segno negativo: $\tau = -\mu B \sin \theta$. L'energia potenziale in presenza di un momento torcente è $dE = -\tau d\theta$ per cui integrando

$$\int dE = - \int \tau d\theta = \mu B \int \sin \theta d\theta = \mu B \int -d \cos \theta \quad (170)$$

$$E = -\mu B \cos \theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (171)$$

con $\theta = [0 \div \pi]$. **Il minimo della energia corrisponde quindi allo allineamento del dipolo magnetico col campo magnetico**, esattamente come accade per le corrispondenti quantità elettriche. La superficie tende quindi a disporsi perpendicolarmente al campo magnetico. Il campo magnetico generato dalla spira andrà a sommarsi a B all'interno della spira mentre sarà di direzione opposta nella porzione di piano fuori dalla spira.

Se immergiamo il nostro dipolo magnetico in un campo magnetico ancora diretto lungo z ma che cresce uniformemente con z (per es. $B = B_0 + kz$, con $k > 0$) possiamo vedere che il dipolo subisce una forza globale parallela all'asse z data da

$$F = -\frac{dE}{dz} = -\frac{d}{dz} [-\mu \cos \theta (B_0 + kz)] = \mu z \cos \theta \quad (172)$$

per cui se è allineato con B ($\cos \theta = 1$) sarà attratto verso le zone dove B è più intenso, mentre che se è disallineato ($\cos \theta = -1$) allora migrerà verso le zone dove B è meno intenso. Queste osservazioni saranno rilevanti in relazione al fenomeno del paramagnetismo che vedremo più avanti.

7.3 Relazione tra momento di dipolo magnetico e momento angolare

Si potrebbe dimostrare che il momento di dipolo magnetico μ non dipende dalla forma della spira, ma solamente dall'area e dalla corrente circolante. Quindi possiamo in modo del tutto generale considerare una spira circolare il cui momento di dipolo sarà

$$\mu = \text{area} \cdot \text{corrente} = \pi r^2 I \quad (173)$$

se immaginiamo che la corrente sia dovuta ad un'unica carica ruotante di moto circolare uniforme, vale la relazione $I = q/T = qv/2\pi r$ (dove T è il periodo) che sostituita nella espressione

sopra dà luogo a

$$\mu = \frac{\pi r^2 q v}{2\pi r} = \frac{q r v}{2} = \frac{q}{2m} r p \quad (174)$$

dove $p = mv$ è il momento lineare. Questa equazione si può anche esprimere in forma di prodotto vettoriale che include anche il verso del vettore μ

$$\mu = \frac{q}{2m} r \times p = \frac{q}{2m} \mathcal{L} \quad (175)$$

dove si è considerato che in un moto circolare la velocità è sempre perpendicolare al vettore spostamento e si incluso il momento angolare $\mathcal{L}$. Il momento angolare è quindi parallelo al momento di dipolo magnetico ed il loro rapporto non dipende dalla velocità e neanche dal raggio dell'orbita, ma semplicemente dal rapporto carica massa diviso per due. Questa relazione vale per qualsiasi particella classica di carica e massa definite, che si muove di moto circolare uniforme.

Ciò che può risultare sorprendente è che **la relazione tra momento angolare e momento magnetico (175) vale anche per l'elettrone**

$$\mu_{orb} = -\frac{e}{2m_e} \mathcal{L} \quad (176)$$

ovvero per una particella che segue le leggi della meccanica quantistica. Naturalmente sappiamo che i valori del momento angolare sono quantizzati per cui i possibili valori lungo l'asse di quantizzazione saranno $\hbar m = \hbar j, \hbar(j-1), \dots, -\hbar j$ per cui i possibili valori del momento magnetico orbitale lungo l'asse di quantizzazione saranno

$$\mu_{orb} = -\frac{e}{2m_e} \hbar m = \gamma_e \hbar m \quad (177)$$

dove $\gamma_e = -e/2m_e$ è il rapporto giromagnetico dell'elettrone. La corrispondente energia di un elettrone che ha un momento angolare orbitale immerso in un campo magnetico uniforme è perciò

$$E_m = -\gamma_e B \hbar m \quad (178)$$

che è l'equivalente quantistico della (171). È comune introdurre una unità fondamentale di momento magnetico: il magnetone di Bohr

$$\mu_B = -\gamma_e \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2740154 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (179)$$

(che vale 1/2 in u.a.) per cui il momento magnetico orbitale si esprime come

$$\mu_{orb} = -\mu_B m \quad (180)$$

L'elettrone ha anche un'altra sorgente di momento magnetico, quello che scaturisce dallo spin. Dato che lo spin non è che un momento angolare (il momento angolare dell'elettrone a riposo) ci potremmo aspettare che la correlazione col momento magnetico sia la stessa. La relazione tra spin e μ è stata ricavata dalle equazioni relativistiche di Dirac negli anni 1930 e richiede un fattore uguale a 2; cioè **il momento magnetico dovuto allo spin è il doppio di quanto ci aspetteremmo da considerazioni classiche**. Successive misure ed elaborazioni teoriche

nel campo dell'elettrodinamica quantistica hanno mostrato che questo fattore è vicino ma non esattamente uguale a 2. Quindi

$$\mu_{spin} = -g_e \mu_B m_s \quad (181)$$

dove m_s è la componente dello spin in una data direzione e $g_e=2.00232$. Quindi, dato che $m_s = 1/2$ il **momento magnetico di un elettrone, dovuto allo spin, è circa un magnetone di Bohr**. Questa è una proprietà intrinseca di un elettrone giusto come la sua carica (invariante relativistico) e la sua massa a riposo.

La relazione tra momento angolare e momento di dipolo magnetico è all'origine dell'effetto Zeeman: un atomo con momento magnetico totale non nullo (orbitale + intrinseco) immerso in un campo magnetico subisce uno splitting dei livelli proporzionale alle possibili componenti del momento angolare lungo la direzione del campo.

A causa del fattore g_e i momenti angolari orbitale (180) e di spin (181) mostrano un diverso effetto sul momento magnetico risultante: fattori μ_B e $\simeq 2\mu_B$ rispettivamente. Considerando un atomo che possiede un momento angolare risultante dalla somma di una componente di spin e di una componente orbitale, è evidente che il rapporto tra momento magnetico e momento angolare totale sarà intermedio rispetto al caso in cui esso sia dovuto solo alla spin o solo al momento angolare orbitale. Per ogni stato atomico quindi si definisce il fattore di Landé g (adimensionale) che esprime il rapporto tra il momento magnetico ed il momento angolare totale J , risultante dall'accoppiamento di $\mathcal{L}$ con S

$$\mu_{orb+spin} = -g \mu_B J \quad \text{per ogni stato elettronico} \quad (182)$$

Consideriamo infine cosa accade per i nuclei dove ci sono protoni e neutroni che hanno ciascuno un proprio spin. Si osserva che l'ordine di grandezza della costante di proporzionalità tra momento magnetico e momento angolare è quello che ci si potrebbe aspettare per un protone che descrive un'orbita circolare

$$\mu_{nucl} = g_N \frac{e\hbar}{2m_p} I = g_N \mu_N I \quad (183)$$

dove m_p è la massa del protone e μ_N è il magnetone nucleare. Il fattore g_N è detto fattore g nucleare ed è differente per ogni nucleo. Il suo valore è circa 2.79 per un protone e -1.93 per un neutrone che, pur avendo carica nulla, da un punto di vista magnetico si comporta come una carica negativa. Poiché il magnetone nucleare è circa 1/1836 il magnetone di Bohr, **i momenti magnetici nucleari sono molto più piccoli di quelli elettronici**, dato che i valori dei momenti angolari hanno gli stessi valori per nuclei ed elettroni.

7.4 Il magnetismo nella materia

La reazione delle sostanze ai campi magnetici può essere suddivisa in due grandi classi: sostanze ferromagnetiche (o anche semplicemente magnetiche), in cui l'energia in gioco è assai alta, e tutte le altre per le quali l'energia di interazione è da 10^3 a 10^6 volte più piccola. Questo debole magnetismo viene ulteriormente classificato in due tipi ben distinti. Alcune sostanze (dette diamagnetiche) sono respinte dai campi magnetici mentre altre (dette paramagnetiche) ne sono attratte ovvero, se immerse in un campo magnetico di intensità variabile nello spazio, subiscono una debole forza nella direzione delle zone dove il campo magnetico è più intenso. Le sostanze ferromagnetiche subiscono una attrazione fortissima nella stessa direzione, mentre le sostanze diamagnetiche sono attratte debolmente verso le zone dove il campo è meno intenso.

Per passare ad un maggior dettaglio definiamo la suscettibilità magnetica χ

$$M = \chi H \quad (184)$$

dove M (A/m) è la magnetizzazione indotta del mezzo e H il campo magnetico esterno applicato (A/m). Un'altra relazione riguarda la densità di flusso magnetico B (o induzione magnetica, detta anche campo magnetico nel mezzo)

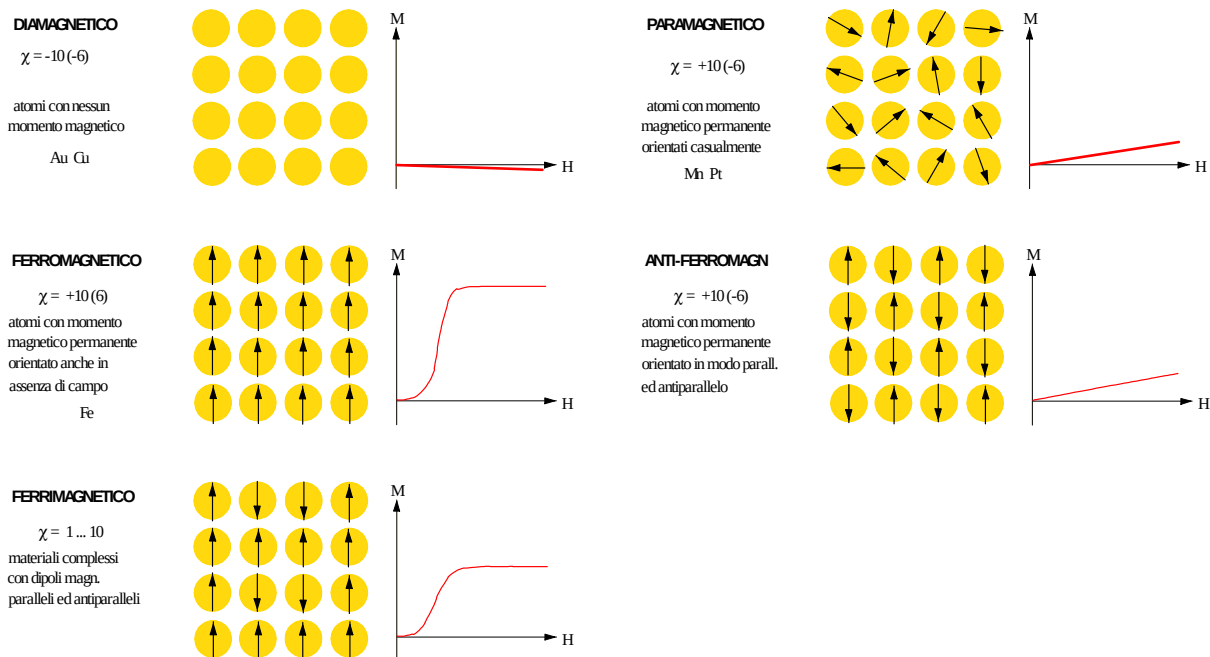
$$B = \mu H = \mu_r \mu_0 H \quad (185)$$

in cui compare la permeabilità magnetica del mezzo μ che si può esprimere come il prodotto di quella nel vuoto $\mu_0 = (1/c^2 \epsilon_0) = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ per la permeabilità relativa μ_r . Immaginando adesso che la densità di flusso B tragga origine dalla magnetizzazione indotta sommata al valore di B nel vuoto si scrive

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi) H \quad (186)$$

in cui appare che il segno di χ decide se la densità di flusso B in un mezzo è maggiore o minore di quella che si avrebbe nel vuoto. Alcuni esempi di materiali con varie proprietà magnetiche sono mostrati nella figura sotto.

Si noti che le *sostanze paramagnetiche derivano da atomi o molecole con un momento magnetico permanente* che, in accordo a quanto visto sopra, tenderà ad allinearsi col campo in cui viene immerso. Questo provoca una magnetizzazione del mezzo nella stessa direzione del campo applicato per cui il campo risultante sarà maggiore che nel vuoto. Quindi la suscettibilità sarà positiva. Il contrario avviene nelle *sostanze diamagnetiche dove il momento di dipolo magnetico indotto tende ad opporsi al campo applicato*, risultando così una suscettibilità negativa. Per gli altri tipi di magnetismo gli effetti cooperativi tra le molecole sono preponderanti rispetto agli effetti della singola molecola e non ha molto senso discutere dell'interazione molecola-campo.



8 Interazione di una molecola con un campo magnetico

L'energia di una molecola immersa in un campo magnetico può essere espansa in serie di potenze della forza del campo, allo stesso modo con cui abbiamo trattato l'interazione con un campo elettrico. Due sono comunque le differenze principali:

- 1) la prima nasce dalla seconda equazione di Maxwell (154) che vieta la carica magnetica
- 2) la seconda è che l'energia in gioco nelle interazioni magnetiche è molto più piccola rispetto alle interazioni elettriche, a meno di non trattare con sostanze ferroelettriche.

In questa sezione però tratteremo della interazione di una singola molecola con un campo magnetico costante per cui non affronteremo i fenomeni cooperativi che sono alla base del fenomeno della ferroelettricità. Questa trattazione è quindi adeguata per proprietà di sistemi in fase gassosa in cui le interazioni intermolecolari sono trascurabili. In questo contesto, in base al loro comportamento magnetico, le molecole possono essere classificate solamente in paramagnetiche e diamagnetiche, a seconda che posseggano oppure no un momento magnetico permanente.

Nell'espressione dell'energia di una molecola immersa in un campo magnetico costante possiamo limitare l'espansione al primo ordine e scrivere

$$E = -m \cdot B \quad (187)$$

dove il momento magnetico m dovuto agli elettroni deriva dalle espressioni (177,181) in termini quantistici (si usano adesso le unità atomiche)

$$m = -\frac{1}{2} \langle \Psi | \mathcal{L} + g_e S | \Psi \rangle \quad (188)$$

dove $g_e = 2.0023$, $\mathcal{L}$ e S sono rispettivamente gli operatori momento angolare orbitale e di spin. La stragrande maggioranza delle molecole avrà un momento magnetico permanente m_0 nullo (sistemi diamagnetici) ma la presenza di un campo magnetico potrà originare un momento magnetico indotto

$$m(B) = m_0 + \xi \cdot B / \mu_0 \quad (189)$$

in cui abbiamo supposto di lavorare nel vuoto e la permeabilità μ_0 deriva dalla relazione $B = \mu_0 H$ nel vuoto². La quantità ξ (un tensore di rango 2) è detta **magnetizzabilità molecolare**. La corrispondente quantità macroscopica è la suscettibilità magnetica che avrà contributi molecolari e contributi dovuti all'interazione tra le molecole. Procedendo in modo analogo al caso del campo elettrico l'energia potrà essere espansa in serie di potenze del vettore induzione magnetica

$$E(B) = E(0) + \left(\frac{dE}{dB} \right)_0 B + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dB^2} \right)_0 B^2 + \dots \quad (190)$$

² H (A/m) è il campo magnetico mentre B (Tesla) è detto induzione magnetica o densità di flusso, ma è spesso chiamato anch'esso campo magnetico. Nella letteratura c'è confusione al riguardo. Comunque nel vuoto essi sono proporzionali. In un mezzo il loro rapporto $\mu = B/H$ in generale non è costante, ma dipende dal campo applicato.

Derivando rispetto a B , ricordando che $dE/dB = -m$ e confrontando il risultato con l'espressione per il momento magnetico indotto si ottiene

$$E(B) = E(0) - m_0 B - \frac{1}{2\mu_0} \xi B^2 + \dots \quad (191)$$

da cui si ricava che

$$m_0 = - \left(\frac{dE}{dB} \right)_0 \quad (192)$$

$$\xi = -\mu_0 \left(\frac{d^2 E}{dB^2} \right)_0 \quad (193)$$

8.1 Paramagnetismo

Il caso del paramagnetismo si riferisce alle molecole con momento magnetico permanente m_0 non nullo che interagisce col campo applicato. In questo caso l'effetto della magnetizzabilità molecolare può essere trascurato ed il problema si riduce all'interazione di un dipolo magnetico costante in un campo magnetico. Tale trattazione non richiede calcoli quanto-meccanici e può essere trovata in un qualunque testo di meccanica quantistica. Includendo gli effetti statistici, che data la debole energia in gioco possono essere trattati classicamente, si ottiene che la magnetizzazione media per unità di volume nella direzione del campo è

$$M = n \langle -m_0 \cdot B \rangle_{media\ statistica} = n \frac{m_0^2 B}{3kT} \quad (194)$$

dove n è il numero di molecole (dipoli) per unità di volume e si è supposto che $m_0 B \ll kT$. Ricordando che

$$M \cong \chi_{para} \frac{B}{\mu_0} \quad (195)$$

si ricava facilmente la suscettibilità paramagnetica

$$\chi_{para} = n \frac{\mu_0 m_0^2}{3kT} \quad (196)$$

che risulta positiva, in accordo con quanto detto precedentemente. Notiamo anche che essa diminuisce con la temperatura in accordo con la legge di Curie, a causa del fatto che la piccola energia magnetica che origina un orientamento preferenziale, viene sopraffatta dagli effetti entropici all'aumentare della temperatura.

Il calcolo del momento magnetico permanente non è in generale un problema, soprattutto se non vi è contributo orbitale ma solo quello di spin

$$m_0^2 = S(S+1) g_e^2 / 4 \quad (197)$$

che evidenzia che solo in presenza di degenerazione di spin si può osservare il paramagnetismo. Per il contributo orbitale osserviamo che, poiché l'operatore momento angolare orbitale è puramente immaginario $\mathcal{L} = r \times p = -ir \times \nabla$ ed è hermitiano, per funzioni d'onda reali il suo valore di attesa sarà nullo. Ora per stati non degeneri la funzione d'onda stazionaria può essere sempre scelta reale per cui nella stragrande maggioranza dei casi non vi è contributo orbitale al paramagnetismo.

8.2 Il problema del gauge

Dalle equazioni di Maxwell si è visto che il campo elettrico F e la densità di flusso magnetico B si possono ricavare dal potenziale scalare ϕ e dal potenziale vettore A attraverso le relazioni

$$F = -\nabla\phi - \frac{\partial A}{\partial t} \quad (198)$$

$$B = \nabla \times A \quad (199)$$

Per un campo magnetico statico ed uniforme nello spazio una soluzione soddisfacente è

$$A = \frac{1}{2}B \times r \quad (200)$$

Per esempio se B è diretto lungo l'asse x , $B = (B_x, 0, 0)$ si avrà

$$A_x = 0 \quad (201a)$$

$$A_y = -B_x z/2 \quad (201b)$$

$$A_z = B_x y/2 \quad (201c)$$

da cui si riottiene

$$B_x = (\nabla \times A)_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = \frac{B_x}{2} + \frac{B_x}{2} = B_x \quad (202)$$

Questa soluzione non è però unica in quanto una diversa scelta dell'origine del vettore r ($r \longrightarrow r - r_0$) dà luogo a valori diversi di A in ogni punto dello spazio, ma allo stesso vettore B . In modo più generale, utilizzando una funzione delle sole coordinate $f(r)$, i potenziali possono essere sostituiti con nuovi potenziali in modo che F e B restino invariati

$$A' = A + \nabla f \quad (203)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (204)$$

Tale proprietà, detta *invarianza di gauge*, scaturisce dalla proprietà $\nabla \times (\nabla f) = 0$. Si può verificare che il potenziale vettore

$$A = \frac{1}{2}B \times (r - r_0) \quad (205)$$

è una altrettanto valida soluzione per un campo magnetico statico ed uniforme, in quanto l'aggiunta ad A di una costante $-B \times r_0/2$ non ha effetto sul rotore. Si verifichi che essa corrisponde a $f = (-1/2)r \cdot (B \times r_0)$. Questa equazione definisce un cambio di *gauge*, ovvero un cambio di origine delle coordinate che può essere scelto arbitrariamente e che non cambia la quantità fisicamente osservabile, cioè il campo magnetico. E' chiaro quindi che la scelta del gauge darà luogo a diversi hamiltoniani, ma affinché questa trattazione sia ragionevole è strettamente necessario che tutte le quantità fisiche legate all'hamiltoniano come l'energia e la densità elettronica risultino del tutto indipendenti dalla scelta del gauge.

8.3 Molecole diamagnetiche in un campo magnetico esterno

L'inserimento di un campo magnetico nell'operatore hamiltoniano molecolare non è così semplice come nei casi precedenti. Un campo elettrico esercita una forza sulle particelle cariche (che dipende solo dalla loro posizione) e genera un termine di energia potenziale che viene aggiunto all'hamiltoniano. Un campo magnetico invece interagisce (cioè esercita delle forze) sulle cariche in relazione alla loro velocità secondo la forza di Lorentz. Quindi non ci dovremmo stupire se le perturbazioni magnetiche agiscono direttamente sull'operatore di energia cinetica. In questa sezione consideriamo molecole diamagnetiche in cui il valore medio dell'operatore di spin è nullo. Nel caso di molecole paramagnetiche il termine predominante sarà $-\mu \cdot B$ e i termini che considereremo risulteranno ben più piccoli.

Il momento canonico in presenza di un campo elettromagnetico va derivato in accordo con le definizioni assiomatiche della meccanica quantistica per cui dobbiamo trovare un set di coordinate e momenti coniugati per il problema classico da usare per costruire l'hamiltoniano quantistico (si veda Appendice 1 per una trattazione estesa). Il risultato di una tale operazione in presenza di un potenziale vettore è che il momento lineare usuale $p_x = -i\partial/\partial x$ viene trasformato in

$$\pi = p - qA = p + A \quad (206)$$

dove nella seconda eguaglianza si è posto $q = -1$ per elettroni. Quindi l'hamiltoniano quantistico (in a.u.) è

$$H = \frac{1}{2}\pi^2 + V_m = \frac{1}{2}(p + A)^2 + V_m \quad (207)$$

dove V_m esprime il potenziale molecolare mono- e bi-elettronico. Sviluppando il termine del momento

$$(p + A)^2 = p^2 + A \cdot p + p \cdot A + A^2 \quad (208)$$

si nota all'usuale termine della energia cinetica sono aggiunti altri tre termini di cui uno quadratico nel potenziale vettore. Il terzo termine contiene una derivata con a destra il potenziale vettore e conviene svilupparlo in dettaglio simulando anche la presenza di una funzione d'onda su cui agisce

$$(p \cdot A) \Psi = -i(\nabla \cdot A) \Psi = -i\Psi(\nabla \cdot A) - iA \cdot (\nabla \Psi) \quad (209)$$

il primo termine risultante sarà nullo dato che per $B=\text{cost}$ il potenziale vettore (201) obbedisce a $\nabla \cdot A = (1/2)\nabla \cdot (B \times r) = 0$. Questa scelta corrisponde ad una condizione assai generale, detta gauge di Coulomb che viene comunemente adottata in magnetostatica e che può essere imposta in ogni circostanza. In pratica essa determina la relazione $A \cdot p = p \cdot A$, ovvero p ed A commutano. Quindi sostituendo questo risultato nell'espressione di H si ottiene

$$H = \frac{1}{2}p^2 + A \cdot p + \frac{1}{2}A^2 + V_m \quad (210)$$

Consideriamo adesso l'espressione del potenziale vettore in funzione di B (205) nei due termini sopra che contengono A

$$A \cdot p = \frac{1}{2}B \times (r - r_0) \cdot p \quad (211)$$

$$= \frac{1}{2}B \cdot (r - r_0) \times p \quad (212)$$

$$= \frac{1}{2}B \cdot \mathcal{L}(r_0) \quad (213)$$

dove abbiamo inserito l'operatore momento angolare $\mathcal{L}$ ed esplicitato la sua dipendenza dall'origine degli assi. Abbiamo anche sfruttato la seguente relazione $a \times b \cdot c = a \cdot b \times c$ che vale per tre vettori qualsiasi. L'altro termine è

$$\frac{1}{2}A^2 = \frac{1}{8} [B \times (r - r_0)] \cdot [B \times (r - r_0)] \quad (214)$$

$$= \frac{1}{8} [B^2 (r - r_0)^2 - [B \cdot (r - r_0)]^2] \quad (215)$$

in cui si è sfruttata la relazione $(a \times b) \cdot (a \times b) = (a \cdot a)(b \cdot b) - (a \cdot b)^2$. Questo termine può essere meglio visualizzato supponendo che il campo magnetico sia diretto lungo l'asse z

$$\left(A \cdot p + \frac{1}{2}A^2 \right)_{(0,0,B)} = B \frac{1}{2}\mathcal{L}_z(r_0) + B^2 \frac{1}{8} [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] \quad (216)$$

Si vede quindi che la presenza di un campo magnetico inserisce un termine lineare ed un termine quadratico in B . Riassumendo, l'hamiltoniano totale, sempre con B diretto lungo z , è

$$H = H_0 + B \underbrace{\frac{1}{2}\mathcal{L}_z(r_0)}_V + B^2 \underbrace{\frac{1}{8} [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2]}_W \quad (217)$$

dove i termini V e W si riferiscono all'eq. (100) e mostrano come la presenza di un campo magnetico includa anche una perturbazione al secondo ordine nel campo magnetico: $H = H_0 + BV + B^2W$. Dalla (101) per metodi completamente variazionali (per i quali vale il teorema di Hellmann-Feynman) la derivata prima è

$$\left. \frac{dE}{dB} \right|_0 = \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \mathcal{L}_z(r_0) | \Psi_0 \rangle \quad (218)$$

dove $\mathcal{L}_z(r_0)$ è l'operatore momento angolare diretto lungo l'asse z con origine in r_0 . Questa derivata coincide col momento magnetico permanente della molecola ed è nulla per molecole diamagnetiche. La derivata seconda (103) è

$$\left. \frac{d^2E}{dB^2} \right|_0 = \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial B} | \mathcal{L}_z(r_0) | \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{1}{4} [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] \right| \Psi \right\rangle \quad (219)$$

e ricordando la eq. (193) si può scrivere la magnetizzabilità nella sua componente parallela al campo

$$\mu_0 \xi_{zz} = - \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial B} | \mathcal{L}_z(r_0) | \Psi_0 \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{4} [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] \right| \Psi \right\rangle \quad (220)$$

Il valor medio del secondo termine è senz'altro positivo per cui il contributo a ξ_{zz} sarà negativo e viene chiamato *contributo diamagnetico*. Il segno del primo termine può essere ricavato dalla teoria delle perturbazioni in cui

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial B} = \Psi^{(1)} = \sum_n \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{L}_z(r_0) / 2 | \Psi_0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})} \Psi_n^{(0)} \quad (221)$$

che sostituito nella formula sopra dà luogo a

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial B} | \mathcal{L}_z(r_0) | \Psi_0 \right\rangle = \sum_n^{\neq 0} \frac{\left| \left\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{L}_z(r_0) / 2 | \Psi_0 \right\rangle \right|^2}{\left(E_0^{(0)} - E_n^{(0)} \right)} \quad (222)$$

che è sicuramente negativo a causa del denominatore. Quindi il suo contributo alla magnetizzabilità è positivo e per questo viene chiamato contributo *paramagnetico*. Per riassumere

$A \cdot p$	origina il termine paramagnetico	contributo positivo a ξ
A^2	origina il termine diamagnetico	contributo negativo a ξ

Occorre comunque ricordare che i singoli termini sono entrambi dipendenti dalla scelta dell'origine mentre l'unica quantità che ha significato fisico è la suscettibilità magnetica totale. Nei sistemi atomici la scelta dell'origine è assai naturale (la posizione del nucleo) per cui questa suddivisione ha un certo senso. Nelle molecole invece una naturale origine degli assi non esiste e la distinzione dei due contributi appare piuttosto arbitraria. Notare che la scelta dell'origine può anche essere fatta in modo da annullare il termine paramagnetico.

8.4 Come le proprietà magnetiche dipendono dal gauge

Abbiamo visto che uno stesso campo magnetico può essere descritto da infiniti potenziali vettore ciascuno differente per l'aggiunta del gradiente di una funzione delle sole coordinate. Per un campo magnetico uniforme tale libertà si riduce alla scelta dell'origine delle coordinate. Si potrebbe dimostrare che potendo usare **una base mono-elettronica completa, le quantità osservabili non dipendono dalla scelta dell'origine**. Nella pratica si usano basi finite per cui l'indipendenza dalla gauge non è garantita. In passato sono stati proposti due metodi per "minimizzare" tale dipendenza lavorando con orbitali localizzati e scegliendo una diversa origine per ciascuno di essi: il nucleo dell'atomo su cui sono localizzati. Tali metodi sono noti col nome di IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) e LORG (Localized Orbital / Local Origin).

Un metodo che elimina completamente la dipendenza dal gauge fu invece proposto da London (1937) ed è noto col nome di GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals). Gli orbitali atomici (funzioni di base) sono moltiplicati per una funzione complessa che dipende dall'origine con il risultato che tutti gli integrali sono indipendenti dall'origine. Tali orbitali sono noti come *orbitali di London* (LAO) e sono definiti nel modo seguente

$$\chi'_\mu(r, R_\mu) = e^{-iA_\mu \cdot r} \chi_\mu(r, R_\mu) \quad (223)$$

dove l'indice μ si riferisce ad un nucleo nella posizione R_μ e la funzione χ_μ è centrata su tale nucleo, per esempio una funzione s centrata sul nucleo μ è

$$\chi_\mu(r, R_\mu) = N e^{\alpha(r-R_\mu)} \quad (224)$$

Il potenziale A_μ non è che il potenziale vettore nel punto R_μ

$$A_\mu = \frac{1}{2} B \times (R_\mu - r_0) \quad (225)$$

dove R_0 è l'origine scelta. Il notevole risultato è che tutti gli integrali mono - bi-elettronici sono indipendenti da r_0 anche se rimane una dipendenza dal campo applicato. Per esempio l'integrale di sovrapposizione è

$$\langle \chi'_\mu | \chi'_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | e^{iA_\mu \cdot r} e^{-iA_\nu \cdot r} | \chi_\nu \rangle \quad (226)$$

e sviluppando l'argomento dell'esponente

$$i(A_\mu \cdot r - A_\nu \cdot r) = \frac{i}{2} [B \times (R_\mu - r_0) \cdot r - (B \times (R_\nu - r_0)) \cdot r] \quad (227)$$

$$= \frac{i}{2} B \times (R_\mu - R_\nu) \cdot r \quad (228)$$

vediamo che la differenza del potenziale vettore sui due nuclei non dipende dall'origine, per cui qualunque sia la scelta di r_0 il risultato è sempre lo stesso

$$\langle \chi'_\mu | \chi'_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | e^{i(A_\mu - A_\nu) \cdot r} | \chi_\nu \rangle \quad (229)$$

anche se è diverso da quello delle funzioni originali. Per potenziali moltiplicativi l'estensione del risultato è ovvia. Più complicato risulta la dimostrazione che anche gli integrali per l'energia cinetica

$$\left\langle \chi'_\mu \left| \frac{1}{2} (p + A)^2 \right| \chi'_\nu \right\rangle \quad (230)$$

non sono dipendenti dalla scelta dell'origine.

Quindi usando gli orbitali di London la funzione d'onda continua a dipendere dall'origine ma le proprietà non dipendono dalla scelta del gauge. Va anche ricordato che la funzione d'onda sarà necessariamente complessa con non poche complicazioni soprattutto per il calcolo degli integrali bi-elettronici.