

Per gli studenti che utilizzano questi risultati.

Sono stato titubante se inserire le soluzioni degli esercizi nel mio sito web. Questo perché c'è il rischio che chi cerca di risolvere i compiti di esame e trova una qualche difficoltà, corra immediatamente a vedere le soluzioni. Vi consiglio di leggere le soluzioni solo dopo avere risolto il compito oppure non esserci riusciti, ma avere provato a lungo. Un altro consiglio: prima di intraprendere le soluzioni rileggetevi velocemente la teoria.

A questo punto vi auguro buon lavoro e, qualora trovaste inesattezze o errori o discordanze con il testo dei compiti, fatemelo sapere che provvederò a rimediare.

Esame di Chimica Teorica II del 22.7.2010

[1] 1) L'espressione della matrice densità MP2 deriva dalla correzione al primo ordine della funzione d'onda. Sia $\Phi_0 = \Psi^{(0)}$ e Φ_K gli autostati di H_0

$$\begin{aligned}\rho_{ij} &= \langle \Psi | a_j^\dagger a_i | \Psi \rangle = \langle \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} | a_j^\dagger a_i | \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} \rangle \\ &= n_i \delta_{ij} + \sum_{KL} \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi_K \rangle \langle \Phi_L | H | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_K^{(0)} E_0^{(0)} - E_L^{(0)}} \langle \Phi_K | a_j^\dagger a_i | \Phi_L \rangle \\ &= n_i \delta_{ij} + \sum_{KL} C_K C_L \langle \Phi_K | a_j^\dagger a_i | \Phi_L \rangle \\ &= \rho_{ij}^{(0)} + \rho_{ij}^{(2)}\end{aligned}$$

dove le sommatorie corrono sui determinanti doppiamente eccitati rispetto a Φ_0 . Notare che non ci sono elementi di matrice della matrice densità tra Φ_0 ed i Φ_K , per cui $\rho_{ij}^{(1)} = 0$. Nella doppia sommatoria ci saranno termini non nulli, e precisamente tutte le coppie K, L per Φ_K e Φ_L che differiscono per una singola sostituzione. Nel metodo CID l'espressione formale è la stessa, ma il valore dei coefficienti C sarà diverso, in quanto determinati da un calcolo variazionale. In entrambi i casi, se supponiamo che i coefficienti C siano piccoli, la correzione alla densità sarà assai modesta e poco significativa, in quanto mancano i termini correttivi più importanti $\langle \Phi_0 | a_j^\dagger a_i | \Phi_L \rangle$ in cui stavolta Φ_L è una singola eccitazione. Nel caso MP2 le singole eccitazioni non contribuiscono, mentre che nel caso CID le singole eccitazioni sono omesse dallo spazio variazionale. Infine da notare che l'espressione sopra è riferita alla normalizzazione intermedia per cui la traccia della densità non è normalizzata al numero di particelle.

2) MP2 e CID usano lo stesso spazio di determinanti di Slater, ovvero Φ (determ. di HF) e le doppie eccitate $\Phi_{ij}^{\mu\nu}$. Il modo di usare le doppie eccitazioni è diverso in quanto in MP2 esse sono trattate perturbativamente mentre che nel CID esse sono trattate variazionalmente.

3) Nel caso di operatori bielettronici occorre ragionare sulla funzione densità a due corpi, cui corrisponde un operatore bielettronico. In questo caso gli elementi di matrice $\rho_{2,jikl} = \langle \Phi_0 | a_l^\dagger a_k^\dagger a_j a_i | \Phi_K \rangle$ sono in generale non nulli e si avrà quindi una correzione più significativa rispetto a quella della densità ad un corpo. Più precisamente stavolta la correzione al primo ordine $\rho_{2,jjkl}^{(1)}$ avrà elementi non nulli.

4) Metodo CIS: la densità è la stessa del metodo di Hartree-Fock. Metodo CID: le correzioni sono piccole e poco significative (vedi sopra) metodo CISD: stavolta il metodo è adatto per calcolare valori medi di operatori monoelettronici in quanto il contributo delle singole eccitazioni, pur se modesto, darà luogo a delle modifiche importanti al valore ottenuto col metodo HF.

[2] L'unico autostato di H_0 è chiaramente lo stato fondamentale. Sviluppiamo le equazioni perturbative (omettiamo per comodità il pedice allo stato e all'energia)

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

equazione all'ordine 1 $H_0 \Psi^{(1)} + V \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi^{(0)}$

correzione energia ordine 1 (moltiplico per $\langle \Psi^{(0)} |$ e ottengo $E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle$ identica al caso usuale.

correzione stato ordine 1 $(E^{(0)} - H_0) \Psi^{(1)} = V \Psi^{(0)} - E^{(1)} \Psi^{(0)}$

applico il proiettore $Q = \sum_K |\Phi_K\rangle \langle \Phi_K|$ a sinistra, e mi devo chiedere se esso commuta con H_0 . La risposta è affermativa in quanto per L, K qualsiasi $\langle \Phi_L | [H_0, Q] | \Phi_M \rangle = \sum_K H_{LK} \langle \Phi_K | \Phi_M \rangle - \langle \Phi_L | \Phi_K \rangle H_{KM} = H_{LM} - H_{LM} = 0$. Posso sfruttare questa commutazione ed ottenere $Q |\Psi^{(1)}\rangle = |\Psi^{(1)}\rangle = \sum_K (E^{(0)} - H_0)^{-1} |\Phi_K\rangle \langle \Phi_K | V | \Psi^{(0)} \rangle$. Adesso Φ_K non è autostato di $(E^{(0)} - H_0)^{-1}$ (verificare mediante l'espansione in serie!) per cui conviene applicare di nuovo un proiettore a sinistra ed ottenere

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{KL} |\Phi_L\rangle \langle \Phi_L | (E^{(0)} - H_0)^{-1} | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | V | \Psi^{(0)} \rangle$$

in cui la matrice $((E^{(0)} - H_0)^{-1})_{LK}$ non è diagonale. È perciò necessaria una doppia sommatoria.

Esame di Chimica Teorica II del 9.2.2010

[1] Si ha un Hamiltoniano con doppia perturbazione $H = H_0 + \lambda V + \gamma W$

1) energia al primo ordine

$$\begin{aligned} & (H_0 + \lambda V + \gamma W) (\Psi^{(00)} + \lambda \Psi^{(10)} + \gamma \Psi^{(01)} + \dots) \\ &= (E^{(00)} + \lambda E^{(10)} + \lambda^2 E^{(20)} + \gamma^2 E^{(02)} + \lambda \gamma E^{(11)} + \dots) (\Psi^{(00)} + \lambda \Psi^{(10)} + \gamma \Psi^{(01)} + \dots) \end{aligned}$$

termini $\lambda^1 \gamma^0$ $H_0 \Psi^{(10)} + V \Psi^{(00)} = E^{(00)} \Psi^{(10)} + E^{(10)} \Psi^{(00)}$

termini $\lambda^0 \gamma^1$ $H_0 \Psi^{(01)} + W \Psi^{(00)} = E^{(00)} \Psi^{(01)} + E^{(01)} \Psi^{(00)}$

premultiplicando entrambe per $\langle \Psi^{(00)} |$ si ottiene $E^{(10)} = \langle \Psi^{(00)} | V | \Psi^{(00)} \rangle$ e $E^{(01)} = \langle \Psi^{(00)} | W | \Psi^{(00)} \rangle$

2) calcolare l'espressione di $\Psi^{(1)} = \Psi^{(10)} + \Psi^{(01)}$

Dalla espressione sopra $(H_0 - E^{(00)}) |\Psi^{(10)}\rangle = E^{(10)} |\Psi^{(00)}\rangle - V |\Psi^{(00)}\rangle$ si moltiplica per Q , si sfrutta $[H_0, Q] = 0$ e si cambia segno, ottenendo $(E^{(00)} - H_0) Q |\Psi^{(10)}\rangle = Q V \Psi^{(00)}$. (notare $[Q, V] \neq 0$). Poiché $Q |\Psi^{(10)}\rangle = |\Psi^{(10)}\rangle$ si ottiene

$$|\Psi^{(10)}\rangle = (E^{(00)} - H_0)^{-1} Q V |\Psi^{(00)}\rangle$$

Allo stesso modo si ricava $|\Psi^{(01)}\rangle = (E^{(00)} - H_0)^{-1} Q W |\Psi^{(00)}\rangle$. Perciò per la $\Psi^{(1)}$ le due perturbazioni agiscono separatamente l'una dall'altra e la risultante perturbazione è la somma delle due perturbazioni. Notare che in generale $\langle \Psi^{(10)} | \Psi^{(01)} \rangle \neq 0$.

3) correzione energia al secondo ordine

termini $\lambda^2 \gamma^0$ $H_0 \Psi^{(20)} + V \Psi^{(10)} = E^{(00)} \Psi^{(20)} + E^{(10)} \Psi^{(10)} + E^{(20)} \Psi^{(00)}$ moltiplicando per $\langle \Psi^{(00)} |$ si ottiene immediatamente $E^{(20)} = \langle \Psi^{(00)} | V | \Psi^{(10)} \rangle$ da cui ($E^{(00)} \equiv E_0$)

$$E^{(20)} = \sum_{K>0} \frac{|\langle \Psi^{(00)} | V | \Phi_K \rangle|^2}{E_0 - E_K}$$

termini $\lambda^0 \gamma^2$ ragionando allo stesso modo si ottiene

$$E^{(02)} = \sum_{K>0} \frac{|\langle \Psi^{(00)} | W | \Phi_K \rangle|^2}{E_0 - E_K}$$

In entrambe si osservi che le perturbazioni agiscono ancora in modo separato.

termini $\lambda^1 \gamma^1$ $H_0 \Psi^{(11)} + V \Psi^{(01)} + W \Psi^{(10)} = E^{(00)} \Psi^{(11)} + E^{(10)} \Psi^{(01)} + E^{(01)} \Psi^{(10)} + E^{(11)} \Psi^{(00)}$ da cui $E^{(11)} = \langle \Psi^{(00)} | V | \Psi^{(01)} \rangle + \langle \Psi^{(00)} | W | \Psi^{(10)} \rangle$ ed usando le espressioni per $\Psi^{(10)}$ e $\Psi^{(01)}$ si ottiene

$$E^{(11)} = 2 \sum_{K>0} \frac{\langle \Psi^{(00)} | V | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | W | \Psi^{(00)} \rangle}{E_0 - E_K}$$

in cui si nota che, stavolta, l'effetto delle due perturbazioni agisce congiuntamente.

4) le cose da notare sono state già dette nel testo. L'unico termine caratteristico della doppia perturbazione è $E^{(11)}$, mentre che in tutti gli altri termini visti ciascuna perturbazione agisce indipendentemente dall'altra.

5) Nel caso $V = H - F$ (F = operatore di Fock) e W = monoelettronico, si ha

$$\begin{aligned} E^{(20)} &= \sum_{K>0} \frac{|\langle \Psi^{(00)} | H | \Phi_K \rangle|^2}{E_0 - E_K} && \text{normale MP2, contrib. solo le doppie eccitazioni} \\ E^{(02)} &= \sum_{K>0} \frac{|\langle \Psi^{(00)} | W | \Phi_K \rangle|^2}{E_0 - E_K} && \text{contribuiscono solo le singole eccitazioni} \\ E^{(11)} &= 2 \sum_{K>0} \frac{\langle \Psi^{(00)} | H | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | W | \Psi^{(00)} \rangle}{E_0 - E_K} && \text{questo termine è nullo} \end{aligned}$$

Il terzo termine è nullo poiché se Φ_K è una singola eccitazione allora $\langle \Psi^{(00)} | H | \Phi_K \rangle = 0$ mentre che se è una doppia $\langle \Phi_K | W | \Psi^{(00)} \rangle = 0$.

6) definita una polarizzabilità come

$$\alpha_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \right)_{\lambda=0, \gamma=0} = -E^{(02)}$$

e non contiene effetti di correlazione elettronica, dato che, come già visto, questo termine non è accoppiato con un qualche termine di correlazione dovuto alla prima perturbazione. Nel secondo caso

$$\alpha_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \right)_{\lambda=1, \gamma=0} = -E^{(02)} - E^{(12)} - E^{(22)} - E^{(32)} - \dots = -\sum_{n=0}^{\infty} E^{(n2)}$$

e stavolta la polarizzabilità contiene effetti di correlazione elettronica.

Esame di Chimica Teorica II del 10.3.2008

[1] La funzione d'onda CIS per ciascun stato è

$$\Psi_K = C_0^K \phi + \sum_{ia} C_{ia}^K \phi_i^a$$

con normalizzazione ad uno $\langle \Psi_K | \Psi_K \rangle = 1$.

Stato fondamentale $\Psi_0 = \phi$ per il teorema di Brillouin $\langle \phi | H | \phi_i^a \rangle = 0$. L'energia è $E_0 = \langle \phi | H | \phi \rangle =$ energia Hartree-Fock

Stato eccitato $\Psi_1 = \sum_{ia} C_{ia}^1 \phi_i^a$ senza alcun contributo di ϕ , $C_0^1 = 0$. L'energia è $E_1 = \langle \phi_i^a | H | \phi_i^a \rangle = E_0 + \Delta_1$

Per il sistema $A + B$ si ha: $\Psi_{00} = \phi_A \phi_B$ $\Psi_{10} = \Psi_{1A} \phi_B$ $\Psi_{01} = \phi_A \Psi_{1B}$ $\Psi_{11} = \Psi_{1A} \Psi_{1B}$

Per l'energia dei 4 stati il risultato è:

Ψ_{00}	$\langle \phi_A \phi_B H_A + H_B \phi_A \phi_B \rangle = E_{0A} + E_{0B}$	vale separab. multipl. e l'energia è estensiva
Ψ_{10}	$\langle \Psi_{1A} \phi_B H_A + H_B \Psi_{1A} \phi_B \rangle = E_{1A} + E_{0B}$	vale separab. multipl. e l'energia è estensiva
Ψ_{01}	$\langle \phi_A \Psi_{1B} H_A + H_B \phi_A \Psi_{1B} \rangle = E_{0A} + E_{1B}$	vale separab. multipl. e l'energia è estensiva
Ψ_{11}	$\langle \Psi_{1A} \Psi_{1B} H_A + H_B \Psi_{1A} \Psi_{1B} \rangle = E_{1A} + E_{1B}$	questa è una doppia eccitazione, non inclusa nel CIS Rispetto a questo stato il metodo CIS non è estensivo

Gli stati Ψ_{00} , Ψ_{10} e Ψ_{01} sono autostati di $H_A + H_B$ con autovalori $E_A + E_B$ per cui, per questi stati, il metodo CIS è correttamente estensivo nella energia. Poiché le simultanee eccitazioni su A e B non sono incluse nel CIS del dimero, questa proprietà è abbastanza singolare. La ragione della estensività risiede nel teorema di Brillouin per il quale ϕ (eccitazione zero) non si mescola con le singole eccitate; da questo deriva che Ψ_0 non contiene elementi della massima eccitazione del metodo (cioè uno) ma rimane a livello di eccitazione zero. Quindi i prodotti $\phi_A \phi_B$, $\Psi_{1A} \phi_B$ e $\phi_A \Psi_{1B}$ hanno livello di eccitazione zero, uno, uno, rispettivamente. Per l'ultimo stato il livello di eccitazione è due, per cui non è incluso nel CIS del dimero.

Con gli orbitali localizzati il risultato non cambia.

Se $C_{1a} \approx 1$ allora Ψ_L è un singolo determinante per cui la matrice densità è diagonale: $\rho_{jj} = 1$ ($i \neq j$) $\rho_{ii} = 0$ $\rho_{aa} = 1$ $\rho_{bb} = 0$ ($b \neq a$).

Elementi di matrice: $\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0$ $\langle \phi_i^a | H | \phi \rangle = 0$ $\langle \phi_i^a | H | \phi_j^b \rangle = (E_0 + \varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + \langle a j || i b \rangle$