

Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**DINAMICA DEGLI STATI ECCITATI  
DELLA FORMALDEIDE TRAMITE TEORIA  
DEL FUNZIONALE-DENSITÀ DIPENDENTE DAL TEMPO  
IN TEMPO REALE.**

**Relatore:**  
Prof.ssa Beatrice Fraboni

**Presentata da:**  
Mario Caserta

**Correlatori:**  
Dr. Carlo Andrea Rozzi  
Dr. Stefano Pittalis

# Sinossi

In questo lavoro abbiamo studiato lo stato fondamentale e gli stati eccitati della molecola di formaldeide, che rappresenta il più semplice fra tutti i composti organici contenenti il gruppo carbonile. In particolare abbiamo analizzato l'accoppiamento fra le eccitazioni vibrazionali e le eccitazioni elettroniche.

Le eccitazioni elettroniche considerate sono di tipo  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$ , caratteristiche di gran parte dei composti cicloaromatici fluorescenti. La transizione al primo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  si osserva sperimentalmente come una tipica transizione di Franck-Condon permessa. La transizione  $^1(\pi,\pi^*)$ , pur non essendo vietata da regole di selezione è rimasta tuttora sperimentalmente inosservata. Alla base di questa mancata osservazione, vi è l'ipotesi di dinamiche di predissociazione, legate a importanti fenomeni di mix con altri stati di valenza repulsivi e stati del continuo [Colle et al., 1978], per grandi allungamenti della distanza fra carbonio e ossigeno. La determinazione della sua geometria di equilibrio è un problema teorico aperto e la caratterizzazione delle grandi distorsioni in atto durante questa eccitazione risulta fondamentale nel gettare luce su questa transizione così elusiva.

Nella prima parte del lavoro sono state caratterizzate le superfici potenziali dello stato fondamentale e degli stati elettronici eccitati determinate da moti nucleari relativi all'attivazione di un singolo modo normale, nel contesto della dinamica dei nuclei quasi-statica di Born-Oppenheimer. Le superfici potenziali sono state ottenute per lo stato fondamentale tramite la teoria del funzionale densità (DFT) e per gli stati eccitati tramite la teoria della densità dipendente dal tempo (TDDFT) ristretta alla risposta lineare (LR-TDDFT).

Nella seconda parte del lavoro, tramite un'opportuna scelta di configurazioni iniziali distorte rispetto alla configurazione di equilibrio, sono state eseguite delle simulazioni di dinamica molecolare delle eccitazioni elettroniche-nucleari accoppiate. Queste simulazioni sono state svolte nell'ambito della TDDFT tramite propagazioni in tempo reale (RT-TDDFT), congiuntamente all'approssimazione semiclassica di Ehrenfest per la dinamica nucleare. Per queste eccitazioni accoppiate sono state analizzate e caratterizzate le oscillazioni nucleari attivate e le configurazioni geometriche molecolari.

La tesi è strutturata come segue: nel primo capitolo viene introdotta la formaldeide come molecola prototipo dello studio teorico e sperimentale della meccanica quantistica molecolare e alcune sue applicazioni tecnologiche. Nel secondo capitolo vengono enunciate rispettivamente le formulazioni della DFT, della sua estensione al dominio temporale e i metodi teorici relativi alla dinamica dei nuclei e alla sua implementazione nell'ambito della TDDFT. La fine del capitolo è dedicata all'implementazione numerica ed alcune caratteristiche del software utilizzato.

Il terzo capitolo è dedicato all'esposizione dei risultati relativi al calcolo delle superfici potenziali lungo i modi normali. Il quarto capitolo è dedicato all'esposizione dei risultati relativi alle simulazioni delle dinamiche accoppiate degli stati eccitati elettronici-nucleari.

Il quinto e ultimo capitolo è dedicato alle conclusioni e ai possibili sviluppi dello studio qui presentato.

# Indice

<b>1</b>	<b>Formaldeide</b>	<b>5</b>
1.1	Formaldeide in Natura . . . . .	5
1.2	Formaldeide in meccanica quantistica . . . . .	5
1.2.1	Geometrie di equilibrio per gli stati eccitati . . . . .	6
1.2.2	Stato eccitato $^1(n, \pi^*)$ . . . . .	7
1.2.3	Stato eccitato $^1(\pi, \pi^*)$ . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Metodi teorici</b>	<b>9</b>
2.1	Il problema elettronico a molti corpi . . . . .	9
2.2	Teorema di Hohenberg e Kohn . . . . .	10
2.3	Sistema di Kohn-Sham . . . . .	12
2.3.1	Approssimazioni per i funzionali di scambio e correlazione . . . . .	13
2.4	Problema dell'autoconsistenza . . . . .	14
2.5	Teoremi fondamentali della TDDFT . . . . .	14
2.6	Teorema di van Leeuwen . . . . .	15
2.7	Schema di Kohn e Sham dipendente dal tempo . . . . .	16
2.7.1	Osservabili dipendenti dal tempo . . . . .	17
2.8	Risposta lineare in TDDFT . . . . .	18
2.9	Dinamica nucleare . . . . .	19
2.9.1	Vibrazioni classiche . . . . .	19
2.9.2	Coordinate normali . . . . .	20
2.9.3	Approssimazione di Born-Oppenheimer . . . . .	21
2.9.4	Dinamica di Ehrenfest . . . . .	23
2.10	Apetti numerici . . . . .	25
2.10.1	Propagazione temporale . . . . .	25
2.10.2	Caratteristiche generali del pacchetto OCTOPUS . . . . .	26
2.10.3	Pesudopotenziali . . . . .	26
2.10.4	Determinazione dei modi normali . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Stati eccitati della formaldeide</b>	<b>28</b>
3.1	Struttura generale della molecola . . . . .	28
3.2	Calcolo dello stato fondamentale . . . . .	29
3.3	Spettro delle eccitazioni elettroniche . . . . .	31
3.4	Superfici di energia potenziale lungo i modi normali . . . . .	34
3.4.1	Modi normali della formaldeide . . . . .	35
3.4.2	Superfici di energia potenziale dello stato fondamentale . . . . .	36

3.4.3	Superfici di energia potenziale degli stati eccitati . . . . .	37
3.4.4	Superfici di energia potenziale per il modo di oscillazione fuori dal piano . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Dinamica accoppiata di eccitazioni elettroniche e nucleari in tempo reale</b>	<b>44</b>
4.1	Condizioni iniziali per il problema dipendente dal tempo . . . . .	45
4.1.1	Condizioni iniziali nucleari . . . . .	45
4.1.2	Condizioni iniziali elettroniche . . . . .	46
4.2	Stato fondamentale elettronico . . . . .	47
4.2.1	Considerazioni generali . . . . .	47
4.2.2	Confronto fra il potenziale elettronico per i nuclei nel tempo con le superfici di energia potenziale di Born-Oppenheimer . . . . .	48
4.2.3	Eccitazione del modo antisimmetrico dei legami CH . . . . .	50
4.2.4	Eccitazione del modo simmetrico del legame CO . . . . .	51
4.2.5	Eccitazione del modo antisimmetrico degli angoli $\hat{H}\hat{C}O$ . . . . .	54
4.3	Stato eccitato elettronico $^1(n,\pi^*)$ . . . . .	58
4.3.1	Considerazioni generali . . . . .	58
4.3.2	Attivazione stretching del legame CO . . . . .	59
4.3.3	Eccitazione del modo antisimmetrico dei legami CH . . . . .	60
4.3.4	Eccitazione del modo antisimmetrico degli angoli $\hat{H}\hat{C}O$ . . . . .	62
4.3.5	Eccitazione del modo fuori dal piano . . . . .	63
4.4	Stato eccitato elettronico $^1(\pi,\pi^*)$ . . . . .	69
4.4.1	Considerazioni generali . . . . .	69
4.4.2	Attivazione stretching del legame CO . . . . .	70
4.4.3	Mancata attivazione del modo antisimmetrico dei legami CH . . . . .	71
4.4.4	Mancata attivazione del modo antisimmetrico $\hat{H}\hat{C}O$ . . . . .	72
4.4.5	Eccitazione del modo fuori dal piano . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>80</b>
<b>A</b>	<b>Approssimazione di Densità Locale</b>	<b>83</b>
<b>B</b>	<b>Geometrie e input</b>	<b>85</b>
B.1	Geometrie nucleari . . . . .	85
B.2	Input . . . . .	87
<b>C</b>	<b>Filmati molecolari</b>	<b>88</b>
<b>D</b>	<b>Test di convergenza</b>	<b>90</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>92</b>

# Capitolo 1

## Formaldeide

### 1.1 Formaldeide in Natura

Identificata in maniera definitiva nel 1869 da August Wilhelm von Hofmann [Read, 1935], la molecola di formaldeide, di nome IUPAC *metanale* e formula bruta  $\text{H}_2\text{CO}$ , è il più semplice degli aldeidi presenti in natura, quindi il più semplice composto organico contenente il gruppo cromoforo carbonile. È infatti costituita da un atomo di ossigeno legato doppiamente ad un atomo di carbonio, al quale sono legati i due atomi di idrogeno che con l'ossigeno formano idealmente un triangolo isoscele con angoli di  $116^\circ$ ,  $122^\circ$  e  $122^\circ$ .

Insieme ai suoi addotti, la formaldeide è onnipresente nel regno animale. Essa viene infatti prodotta durante metabolismo di aminoacidi endogeni e nel sangue umano è riscontrata con una concentrazione di  $10^{-4}$  moli per litro. Nel corpo umano viene comunque metabolizzata velocemente con la produzione di acido formico, impedendone quindi l'accumulo. Nonostante la sua presenza nel circolo sanguigno e in numerosi tessuti, è stata recentemente classificata dal US National Toxicology Program come sostanza cancerogena per l'essere umano [Council et al., 2014].

Gli utilizzi della formaldeide sono numerosi. Dalla funzione battericida, all'utilizzo nelle pratiche di imbalsamazione in tassidermia, alla produzione di rivestimenti isolanti e in fotografia analogica.

Nonostante la formaldeide presente negli esseri viventi sia di natura endogena, fino al 90% di quella presente nell'ambiente è originata in atmosfera. Scoperta nello spazio interstellare [Snyder et al., 1969], si è rivelata essere uno strumento fondamentale nell'astrochimica, permettendo, fra le tante altre scoperte, la determinazione del rapporto isotopico per il carbonio nei dischi galattici [Wilson et al., 1992].

### 1.2 Formaldeide in meccanica quantistica

La risoluzione dello spettro rotazionale della formaldeide di [Dieke, 1934] è considerato il primo esempio di interpretazione non ambigua dello spettro di una molecola poliatomiche [Moule and Walsh, 1975]. Analogamente, la chiarezza della transizione rotazionale di doppietto  $1_{11} - 1_{10}$  dello stato fondamentale, fu ciò che permise [Snyder et al., 1969] di osservare per la prima volta una molecola poliatomiche nello spazio interstellare.

La molecola di formaldeide rappresenta un terreno di gioco ideale per lo studio dei sistemi molecolari. Infatti con i suoi sei gradi di libertà vibrazionali, seppur non triviale, rappresenta un sistema trattabile, anche in maniera analitica. Inoltre da un punto di vista sperimentale gli isotopi dei suoi componenti atomici sono facilmente reperibili. Essendo la molecola più semplice contenente il gruppo carbonile, diventa quindi fondamentale la caratterizzazione delle transizioni elettroniche che ivi hanno luogo. Infatti le transizioni tipiche della molecola di formaldeide interessano principalmente il legame fra carbonio e ossigeno e le loro caratteristiche si riscontrano in molte altre molecole poliatomiche contenenti lo stesso gruppo, che dà luogo a bande di assorbimento alla frequenza di circa 290 nanometri. Il gruppo carbonile è caratterizzato dalla presenza di una coppia solitaria sull'ossigeno e di un sistema di orbitali  $\pi$  e  $\pi^*$  posizionati fra carbonio e ossigeno. Le transizioni  $\pi^* \leftarrow n$  e  $\pi^* \leftarrow \pi$  sono conosciute nei composti carbonilici ed è noto il loro ruolo in importanti reazioni fotochimiche. In particolare è stato provato il ruolo della formaldeide in reazioni di Norrish di tipo I e II [Foresman et al., 1992].

Come verrà approfondito nella sezione successiva, le due transizioni carboniliche  $\pi^* \leftarrow n$  e  $\pi^* \leftarrow \pi$  nella formaldeide hanno però caratteristiche peculiari contrapposte. La prima è stata sperimentalmente osservata ed è stata teoricamente predetta possedere una geometria di equilibrio piramidale, fatto confermato anche a livello sperimentale. La transizione  $\pi^* \leftarrow \pi$  invece è teoricamente predetta, senza però esser osservata sperimentalmente. In particolar modo lo studio della sua geometria di equilibrio è un problema teoricamente non banale, affrontato con metodi di interazione di configurazioni (CI) computazionalmente molto costosi. Queste difficoltà sono dovute in gran parte al carattere profondamente mischiato della sua superficie potenziale con quelle di altri stati eccitati intravalenza e di Rydberg.

La possibilità di studiare, tramite metodi basati sulla teoria del funzionale-densità (v. Capitolo 2), la dinamica degli stati eccitati in tempo reale, accoppiando eccitazioni nucleari ed elettroniche, diventa quindi un ponte importante fra la descrizione quasi-statica dei metodi teorici di CI e lo studio sperimentale delle eccitazioni molecolari nel loro complesso.

### 1.2.1 Geometrie di equilibrio per gli stati eccitati

Nonostante la relativa semplicità della sua struttura generale, il problema delle geometrie di equilibrio per gli stati eccitati della formaldeide è rimasto estremamente dibattuto. In particolare, le transizioni dagli ultimi tre stati di valenza occupati ( $\sigma, \pi$  e  $n$ ) verso il primo orbitale non occupato  $\pi^*$ , sono state a lungo oggetto di studio teorico e sperimentale [Moule and Walsh, 1975], [Dallos et al., 2001] [Lin et al., 2010]. Per tutti questi stati elettronici eccitati, un punto di riferimento importante nella previsione delle loro geometrie di equilibrio è stato il *postulato di Walsh* [Moule and Walsh, 1975]. Sulla base di considerazioni sul cambiamento delle simmetrie degli orbitali atomici con cui vengono costruiti gli orbitali molecolari della molecola, questo postulato prevedeva una geometria di equilibrio piramidale per *tutte* le transizioni di valenza verso l'orbitale  $\pi^*$ . Se questo postulato si è dimostrato esser sì verificato teoricamente per tutte le transizioni di tripletto  $\pi^* \leftarrow \sigma, \pi, n$ , e le due transizioni di singoletto  $\pi^* \leftarrow n, \sigma$ , con lo stato  $^1(n, \pi^*)$  anche sperimentalmente osservato, il caso della transizione  $^1(\pi, \pi^*)$  si è rivelato essere invece un notevole grattacapo teorico.

### 1.2.2 Stato eccitato $^1(n,\pi^*)$

La superficie potenziale per il primo stato eccitato di singoletto della formaldeide è stata ampiamente studiata e caratterizzata sia a livello teorico [Lin et al., 2010] [Hachey et al., 1995], che sperimentale [Strickler and Barnhart, 1982], [Clouthier and Ramsay, 1983].

La transizione *elettronica*  $\pi^* \leftarrow n$  è vietata per regole di selezione di dipolo. La transizione diviene permessa tramite accoppiamento vibronico con i modi normali antisimmetrici rispetto alla simmetria totale della molecola [Atkins and Friedman, 2011] (Si vedano i capitoli 2 e 3 per la definizione e la rispettiva determinazione tramite metodi di teoria del funzionale-densità). Questo stato eccitato è caratterizzato da una geometria di equilibrio piramidale, da un allungamento del legame CO e con rispettivo abbassamento della frequenza della sua oscillazione, le cui progressioni sono ben visibili nelle Figure 3.4 I e in IIa e IIb. Nelle stesse è possibile osservare inoltre l'ottima corrispondenza fra le righe sperimentali e quelle teoriche.

### 1.2.3 Stato eccitato $^1(\pi,\pi^*)$

Sperimentalmente non osservato nonostante i fattori di selezione teorici piuttosto favorevoli, il carattere delle superfici potenziali per questo stato sono estremamente mischiate in ogni trattazione teorica. Come per tutte e tre le transizioni intravalenza verso l'orbitale di antilegame  $\pi^*$ , la caratterizzazione della geometria di equilibrio non planare è risultata senza dubbio essere il punto più dibattuto nello studio teorico di questa molecola [Hachey and Grein, 1996]. Infatti mentre la non planarità di  $^1(n,\pi^*)$  risulta teoricamente prevista e sperimentalmente osservata, così come per la non planarità teorica dello stato  $^1(\sigma,\pi^*)$  e per tutte le relative transizioni di tripletto dagli orbitali coinvolti, il discorso per  $^1(\pi,\pi^*)$  è risultato essere decisamente più controverso. La superficie di stretching del legame CO mostra una serie di continui mancati incroci con stati di Rydberg e un altro mancato incrocio importante con lo stato fondamentale a grandi distanze CO, oltre gli 1.58Å [Hachey et al., 1995]. Nello stesso lavoro, la struttura del potenziale fuori dal piano, ad un valore di legame CO di 1.54Å, è riportata possedere un minimo molto poco profondo attorno nello zero, generato da un mancato incrocio fra gli stati  $^1(\sigma,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$  e un forte mixing di quest'ultimo con la funzione d'onda di stato fondamentale. Superata la piccola barriera di 0.22 eV, è riportato un secondo minimo a 42°. In ogni caso le superfici potenziali fuori dal piano per gli stati eccitati  $^1(\sigma,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$  sono caratterizzate da un forte mixing di configurazioni e la loro classificazione risulta impossibile nel contesto degli orbitali molecolari e risulta più opportuno classificarle sotto il piano energetico come  $2^1A'$  e  $3^1A'$ .

Gran parte degli studi d'interazione di configurazioni riportano non solo una separazione netta fra le due superfici, ma una geometria di equilibrio *planare* per la porzione con maggior carattere  $(\pi,\pi^*)$ , [Hachey et al., 1996] [Merchán and Roos, 1995].

Un lavoro successivo di [Dallos et al., 2001], realizzato con metodi di ottimizzazione geometrica più raffinati, riporta una configurazione di minimo piramidale a 45.4-45.8°, dove la configurazione ottimizzata sotto vincolo planare risulta essere un punto di sella (e non un minimo come precedentemente riportato da gran parte dei lavori di CI) alla distanza estremamente distorta di circa 1.55Å. A questa distanza CO, nella configurazione planare, esiste inoltre un'intersezione conica fra la superficie dello stato  $^1(\sigma,\pi^*)$  e quella dello stato  $^1(\pi,\pi^*)$ . In [Dallos et al., 2001] è stato dimostrato come l'intersezione

fra le due superfici potenziali sia un risultato che emerge solo nel caso in cui venga compreso nello spazio attivo anche lo stato eccitato di antilegame di valenza  $\sigma^*$  compreso fra carbonio e ossigeno, che per via della sua forte elongazione del legame CO all'equilibrio, porta a stabilizzare e incrociare le strutture di  $^1(\sigma,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$ . Questo spiega inoltre come mai in tutti i lavori precedenti in cui questo stato *non* veniva compreso nello spazio attivo, spesso ristretto ai soli orbitali  $\sigma,\pi$  e  $\pi^*$ , non si riuscisse a vedere questa topologia peculiare.

# Capitolo 2

## Metodi teorici

La storia dell'utilizzo della densità di particelle come oggetto fondante dell'analisi dei sistemi quantistici nasce con la teoria di Thomas-Fermi [Thomas, 1927] [Fermi, 1927]. La Teoria del Funzionale-Densità, intesa come generalizzazione e formalizzazione della prima rudimentale teoria di Thomas-Fermi, da più di mezzo secolo costituisce uno degli strumenti di maggior applicazione nello studio delle proprietà della materia, dai solidi cristallini, atomi, molecole e nanostrutture. In questo capitolo saranno introdotti i teoremi fondanti della teoria, i principi logici alla base dello schema di calcolo e parte delle approssimazioni coinvolte nelle sue applicazioni.

### 2.1 Il problema elettronico a molti corpi

Dato un sistema quantistico non relativistico di  $N$  elettroni interagenti, il problema della determinazione della struttura elettronica verrà qui descritto, in unità atomiche di Hartree, dall'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo,

$$\hat{H}\Psi_k(x_1, x_2, \dots, x_N) = E_k\Psi_k(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad (2.1)$$

con l'Hamiltoniana totale definita da

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ext}. \quad (2.2)$$

L'operatore di energia cinetica è definito come

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2, \quad (2.3)$$

dove l'operatore laplaciano  $\nabla_j^2$  agisce sulla coordinata  $\mathbf{r}_j$  del  $j$ -esimo elettrone. L'operatore di interazione elettrone-elettrone, dipendente dalla sola distanza fra particelle, è dato da

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.4)$$

L'operatore potenziale esterno  $\hat{V}_{ext}$ , definito come

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j), \quad (2.5)$$

è un potenziale scalare locale di singola particella.  $\Psi_k(x_1, \dots, x_N)$  è il k-esimo autostato dell'Hamiltoniana  $\hat{H}$ , con autovalore associato  $E_k$ . La notazione  $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  sta ad indicare l'insieme delle coordinate spaziali e di spin dell'i-esimo elettrone.

I valori di aspettazione di tutte le osservabili fisiche associate ad un k-esimo autostato dell'Hamiltoniana (2.1) sono calcolabili attraverso l'espressione

$$O_j = \langle \Psi_j | \hat{O} | \Psi_j \rangle. \quad (2.6)$$

In particolar modo l'energia di stato fondamentale è data dal valore d'aspettazione

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.7)$$

Un'altra osservabile importante è la densità di singola particella di stato fondamentale, definita come

$$n_0(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi_0(\mathbf{r}, \sigma, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (2.8)$$

dove  $\Psi_0$  è l'autofunzione normalizzata di stato fondamentale dell'Hamiltoniana in (2.1). Il simbolo di integrazione della coordinata mista i-esima  $x_i$  rappresenta quindi una somma su tutti i possibili stati di spin della particella i-esima e un'integrazione sulle sue coordinate spaziali,  $\mathbf{r}_i \int dx_i := \sum_{\sigma_i} \int d\mathbf{r}_i$ .

La soluzione dell'equazione di Schrödinger a molti corpi è un problema computazionalmente intrattabile, fatta eccezione per sistemi semplici di pochi elettroni o con alti gradi di simmetria. È qui che entra in gioco la DFT.

## 2.2 Teorema di Hohenberg e Kohn

Si consideri un sistema finito di N elettroni interagenti descritti da un'Hamiltoniana del tipo (2.1) dotata di stato fondamentale non degenere e con  $\hat{V}_{ext}$  operatore potenziale esterno comprendente i termini di interazione Coulombiana ed esprimibile nella forma ((2.5)). Fissando il potenziale d'interazione elettrone-elettrone  $W_{ee}$ , definito dalla (2.4), il teorema di Hohenberg-Kohn stabilisce l'esistenza di una corrispondenza 1-1 fra una la densità di stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$  e il potenziale esterno  $v(\mathbf{r})$  che la determina. È quindi possibile esprimere  $v$  come funzionale della densità  $v(\mathbf{r}) = v[n_0](\mathbf{r})$ . La dimostrazione del teorema, per il cui dettaglio rimandiamo il lettore a [Hohenberg and Kohn, 1964] [Eschrig, 1996], è strutturata in due passaggi. Nel primo si asserisce che, essendo la densità  $n_0(\mathbf{r})$  ottenuta a partire dalla funzione d'onda  $\Psi_0$  autostato dell'Hamiltoniana (2.2), essa è un funzionale del potenziale (2.5) e potremo scrivere  $n_0[v](\mathbf{r})$ . Questa è l'usuale implicazione della meccanica quantistica basata sull'unicità della corrispondenza fra il potenziale esterno  $v$  nell'equazione di Schrödinger e la soluzione  $\psi[v]$  di questa equazione, dal cui potenziale dipenderanno quindi anche tutte le osservabili fisiche ad essa collegate. Possiamo scrivere questa implicazione tramite la notazione

$$v(\mathbf{r}) \xrightarrow{ES} \psi(r_1, \dots, r_N) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} \text{osservabili}, \quad (2.9)$$

dove  $ES$  indica la soluzione dell'equazione di Schrödinger (2.1) e  $\langle \psi | \dots | \psi \rangle$  il valore d'aspettazione di qualsiasi operatore autoaggiunto.

Per quanto riguarda l'implicazione inversa, si dimostra che due generici potenziali  $v(\mathbf{r})$  e  $v'(\mathbf{r})$  che differiscono per più di una semplice costante additiva,  $v(\mathbf{r}) \neq v'(\mathbf{r}) + c$ , non possono produrre la stessa funzione di stato fondamentale  $\Psi_0$ . Ovvero la relazione fra potenziale esterno e autofunzione di stato fondamentale dell'Hamiltoniano è unica, a meno di una costante arbitraria e potremo scrivere  $v(\mathbf{r}) = v_{[n_0]}(\mathbf{r})$ .  $v(\mathbf{r}) \text{ mod}(\text{cost.})$  rappresenta quindi una famiglia di potenziali unicamente determinati da una data densità di stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$ . L'insieme di questi potenziali è definito insieme dei potenziali  $n$ -rappresentabili. La proposizione che definisce quindi la Teoria del Funzionale Densità si può scrivere come

$$n_0(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_0(r_1, \dots, r_N) \rightarrow v(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

ovvero la conoscenza della densità  $n_0(\mathbf{r})$  implica la conoscenza della funzione d'onda di stato fondamentale e del potenziale, quindi in linea di principio di tutte le altre osservabili. Il Teorema di Hohenberg-Kohn permette quindi di trasformare ogni dipendenza funzionale dal potenziale esterno  $v$  in una dipendenza funzionale dalla densità  $n_0$ , tramite la sostituzione  $v[n_0]$ .

Definiamo ora il funzionale della densità

$$F[n] := E_v[n] - \int dr n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

per tutte le densità  $n$  che derivano da uno stato fondamentale di  $N$  elettroni, appartenenti quindi alla classe delle cosiddette densità  $v$ -rappresentabili.  $E_v[n]$  è l'energia di stato fondamentale in potenziale  $v$ , che alla luce del teorema di Hohenberg-Kohn è un funzionale di una densità di stato fondamentale  $n$ . Il funzionale è detto di energia interna, poiché evidentemente non dipende dal potenziale esterno  $v$ . Consideriamo le variabili  $v$  ed  $n$  indipendenti. Scegliendo  $n$  supposta  $v$ -rappresentabile, esiste quindi un potenziale  $v_n := v[n]$  per il quale  $n$  è la sua densità di stato fondamentale. La somma  $F[n] + \int dr n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})$  allora può essere riscritta come

$$E_v[n] = F[n] + \int dr n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) = F[n] + \int dr n(\mathbf{r}) v_n(\mathbf{r}) + \int dr n(\mathbf{r}) (v(\mathbf{r}) - v_n(\mathbf{r})). \quad (2.12)$$

I primi due termini dell'equazione (2.12) sono pari all'energia di stato fondamentale  $E_{v_n}$  in potenziale  $v_n$ . Allora la (2.12) diventa

$$\langle \Psi_0[v_n] | \hat{H}[v_n] | \Psi_0[v_n] \rangle + \int dr n(\mathbf{r}) (v(\mathbf{r}) - v_n(\mathbf{r})) = \langle \Psi_0[v_n] | \hat{H}[v] | \Psi_0[v_n] \rangle \geq E_v := E_0 \quad (2.13)$$

con  $E_v$  energia di stato fondamentale in potenziale  $v$ . Questa è quindi tale che

$$E_v = \min_n \left\{ F[n] + \int dr n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\}, \quad (2.14)$$

per un potenziale esterno  $v$   $n$ -rappresentabile. Per il funzionale energia di stato fondamentale in (2.12) vale quindi

$$E_v[n] \geq E_0 \quad (2.15)$$

con l'uguaglianza  $E_v[n] = E_0$  valida solo per  $n = n_0$  densità di stato fondamentale. Altrimenti vale la maggiorazione stretta.

Nel caso in cui il sistema sia dotato di stato fondamentale non degenerare, la corrispondenza fra potenziale  $v$  e densità di stato fondamentale  $n$  è 1-1 ed esiste una mappa 1-1 anche fra densità e funzione d'onda di stato fondamentale  $\Psi_0[n]$ . Il funzionale  $F[n]$  si può allora definire come

$$F[n] := \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0[n] \rangle = T[n] + W_{ee}[n] \quad (2.16)$$

In ogni caso la minimizzazione del funzionale dell'energia totale, oltre a richiedere delle valide approssimazioni per i suoi termini cinetici ed elettrone-elettrone, è un problema numerico non banale. È qui che entra in gioco il sistema ausiliare di Kohn-Sham.

## 2.3 Sistema di Kohn-Sham

La svolta definitiva nella storia della DFT e delle sue applicazioni avviene l'anno successivo al Teorema di Hohenberg-Kohn, 1965, con il suggerimento da parte di W.Kohn e L.J.Sham [Kohn and Sham, 1965] di trattare il problema della ricerca della densità di stato fondamentale da un'altra prospettiva.

Sia dato un sistema di  $N$  elettroni non interagenti con stato fondamentale non degenerare, descritto dall'Hamiltoniana

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{V}_{KS} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{KS}(\mathbf{r}_i) \right). \quad (2.17)$$

Il teorema di Hohenberg-Kohn si applica anche in questo caso e assicura una corrispondenza 1-1 fra il potenziale di singola particella  $v_{KS}$  e la densità di stato fondamentale  $n_{KS}^0$  del sistema non interagente.

Per sistemi non interagenti e privi di degenerazioni, la funzione d'onda di stato fondamentale può essere scritta come un singolo determinante di Slater

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \phi_N(\mathbf{r}_N)|, \quad (2.18)$$

dove gli orbitali di singola particella  $\phi_i(\mathbf{r})$  soddisfano l'equazione di Schrödinger di singola particella

$$\left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{KS}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

La densità di stato fondamentale si trova quindi occupando i primi  $N$  orbitali

$$n_{KS}^0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.20)$$

Assumendo il vincolo che tale densità riproduca esattamente la densità del sistema interagente

$$n_{KS}^0(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

è possibile scrivere l'energia totale del sistema interagente, utilizzando come riferimento i valori d'aspettazione del sistema non interagente di Kohn-Sham (2.17):

$$E[n] = T_{KS}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.22)$$

$T_{KS}$  è l'energia cinetica del sistema non interagente di Kohn-Sham. Il secondo termine è lo stesso dell'equazione (2.12).

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.23)$$

è il funzionale energia di Hatree e

$$E_{xc} = T[n] - T_{KS}[n] + W_{ee}[n] - E_H[n] \quad (2.24)$$

è definita come energia di scambio e correlazione. Essa è costruita per tener conto della differenza fra le energie cinetiche del sistema interagente e del sistema non interagente di Kohn-Sham e fra l'energia di interazione elettrone-elettrone  $W_{ee}[n]$  e l'energia di Hartree (2.23).

Conseguentemente il potenziale di Kohn-Sham in (2.19) è

$$v_{KS}[n] = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

con

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

equazione che *definisce* il potenziale di scambio e correlazione.

Una volta trovata un'espressione per l'energia di scambio e correlazione (2.26), lo schema di Kohn-Sham si conclude quindi andando a risolvere l'equazione di singola particella (2.19) con potenziale efficace (2.25).

Nonostante i contributi maggiori all'energia totale del sistema di elettroni provengano dall'energia cinetica e dall'energia di interazione con il campo esterno, è proprio l'energia di scambio e correlazione che determina completamente le proprietà di legame degli elettroni della materia. All'atto pratico diventa quindi cruciale formulare approssimazioni adeguate per questa energia.

### 2.3.1 Approssimazioni per i funzionali di scambio e correlazione

Le approssimazioni al funzionale di scambio e correlazione  $E_{xc}[n]$  si distinguono in due categorie generali, ovvero in funzionali *impliciti* ed *espliciti* della densità. Nella storia di questi funzionali, la prima approssimazione è stata l'approssimazione di densità locale [Kohn and Sham, 1965] in cui l'energia di scambio e correlazione viene calcolata come

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) e_{xc}^{HEG}(n(\mathbf{r})), \quad (2.27)$$

dove  $e_{xc}^{HEG}$  è la densità di energia di scambio e correlazione del gas omogeneo di elettroni.

Il valore del potenziale in LDA in  $\mathbf{r}$  dipende esclusivamente dal valore della densità nel punto  $\mathbf{r}$  è cioè un potenziale locale ed evidentemente funzionale esplicito della densità. Ulteriori caratteristiche dell'LDA sono esposte in Appendice A.

La seconda generazione di funzionali è quella delle Generalized Gradient Approximations (GGA), dove la densità di energia  $e_{xc}$  è una funzione sia della densità che del suo gradiente  $\nabla n(\mathbf{r})$ . Un'altra categoria più generale delle GGA è quella dei funzionali meta-GGA, dove la densità di energia è un funzionale anche dei laplaciani della densità e della densità di energia cinetica  $\sum_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2$ , dipendenza quest'ultima che rende i funzionali meta-GGA dei funzionali impliciti della densità tramite la dipendenza autoconsistente degli orbitali di Kohn-Sham dalla densità.

Per una revisione completa sui funzionali di scambio e correlazione si rimanda il lettore a [Engel and Dreizler, 2013].

## 2.4 Problema dell'autoconsistenza

L'equazione di Kohn-Sham (2.19) è un problema non lineare, in quanto la densità che determina il potenziale efficace è costruita tramite la (2.20) attraverso gli orbitali soluzione dell'equazione di Kohn-Sham stessa. Qualsiasi implementazione computazionale della teoria dovrà quindi risolvere in modo autoconsistente il problema di Kohn-Sham. Nell'ambito di applicazioni con funzionali LDA e GGA, una procedura è la seguente. Per prima cosa si assegna una densità iniziale  $n^i(\mathbf{r})$  (1) e utilizzando questo valore si costruisce un'Hamiltoniana di Kohn-Sham che determinerà l'insieme di orbitali  $\phi^{i+1}(\mathbf{r})$  che a loro volta determinano una nuova densità  $n^{i+1}(\mathbf{r})$  (3). A questo punto, scelto un criterio per confrontare la densità  $n^i(\mathbf{r})$  con la densità  $n^{i+1}(\mathbf{r})$  (4), per esempio

$$|n^{i+1}(\mathbf{r}) - n^i(\mathbf{r})| < \epsilon \quad \forall \quad r \quad (2.28)$$

con  $\epsilon$  arbitrario valore fissato, si ripetono i passaggi (2) e (3) fino a quando non viene soddisfatto il criterio di convergenza (2.28).

## 2.5 Teoremi fondamentali della TDDFT

Lo studio della dinamica dei sistemi a molti elettroni è basato sull'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo. La domanda è quindi se sia possibile costruire uno schema analogo al caso statico, in cui la densità (questa volta dipendente dal tempo) risulti essere una variabile capace di determinare completamente la *dinamica* del sistema. Ovvero, esiste una corrispondenza biunivoca fra potenziale esterno e densità dipendenti dal tempo? Per la risposta formale a questa domanda dovettero passare vent'anni dall'articolo di Hohenberg e Kohn, quando nel 1984 E.Runge e E.K.U.Gross pubblicarono "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems" ([Runge and Gross, 1984]).

I fenomeni a cui siamo interessati quindi sono quelli di sistemi descritti da un'Hamiltoniana del tipo

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ext}(t), \quad (2.29)$$

dove  $\hat{T}$  è l'operatore di energia cinetica,  $\hat{W}_{ee}$  l'usuale potenziale di interazione elettrostatica a due elettroni definito in equazione (2.4) e il potenziale esterno  $\hat{V}_{ext}(t)$  esprimibile come una somma di potenziali ad una particella  $\sum_i^{N_e} v(\mathbf{r}t)$ . La dimostrazione dell'esistenza di una relazione biunivoca fra densità e potenziale esterno  $v(\mathbf{r}, t)$  dipendenti dal tempo è il contenuto del teorema di Runge-Gross, per la cui dimostrazione rimandiamo il lettore a [Ullrich, 2011] e il cui enunciato afferma che

- due densità  $n(\mathbf{r}, t)$  e  $n'(\mathbf{r}, t)$  originate da uno stato iniziale comune  $\Psi(\mathbf{r}, t_0) := \Psi_0$ , sotto l'azione di due potenziali scalari esterni differenti  $v$  e  $v'$ , ovvero tali che  $v'(\mathbf{r}, t) \neq v(\mathbf{r}, t) + c(t)$  ed entrambi assunti come espandibili in serie di Taylor attorno all'istante iniziale  $t_0$ , cominceranno ad essere differenti ad un tempo infinitesimo  $t$  successivo a  $t_0$ , con  $c$  funzione arbitraria esclusivamente del tempo. Esiste quindi una corrispondenza biunivoca fra densità e potenziali, per ogni stato a molti corpi iniziale fissato.

## 2.6 Teorema di van Leeuwen

Stabilito il teorema di Runge-Gross, la domanda successiva è se sia possibile a priori costruire uno schema pratico analogo allo schema di Kohn-Sham del caso statico. Ovvero se esistono due sistemi a molte particelle definiti da due interazioni elettrone-elettrone  $w' \neq w$  e due stati iniziali  $\Psi'_0 \neq \Psi_0$  differenti, tali per cui sotto l'azione di due potenziali esterni  $v'_t \neq v_t$  differenti riproducano la stessa densità di particella  $n(\mathbf{r}, t)$  ad ogni tempo  $t$ .

La risposta a questo quesito è affermativa, ed è il contenuto del teorema di van Leeuwen [van Leeuwen, 1999]. Tra le ipotesi del teorema vi è sempre la sviluppabilità di Taylor del potenziale attorno al tempo iniziale  $t_0$ , ma con la richiesta aggiuntiva di analiticità della densità in  $t_0$ .

Dati due sistemi con stesso potenziale elettrone-elettrone  $w$ , scegliendo  $\Psi'_0 = \Psi_0$ , per il teorema di von Leeuwen si ha la certezza dell'unicità del potenziale  $v'(\mathbf{r}, t)$  che riproduce esattamente la densità  $n(\mathbf{r}, t)$ , ovvero vi è una corrispondenza biunivoca fra densità e potenziale esterno, fissato uno stato iniziale, cioè il teorema di Runge-Gross. Il secondo corollario risulta essere quello più interessante a livello pratico, ovvero quando il sistema primato viene posto non interagente,  $w' = 0$ . Ammettendo quindi che esista uno stato iniziale  $\Phi_0$ , tale che riproduca correttamente la densità  $n(\mathbf{r}, t_0)$  e la sua derivata in  $t_0$ , allora, secondo il teorema, esiste un unico potenziale esterno  $v_{ks}(\mathbf{r}, t)$  in un sistema non interagente, capace di riprodurre la densità di particella  $n(\mathbf{r}, t)$  del sistema interagente per ogni  $t > t_0$ . Con questo strumento diventa allora possibile costruire uno schema di Kohn-Sham dipendente dal tempo.

## 2.7 Schema di Kohn e Sham dipendente dal tempo

Come nel caso statico introduciamo quindi un sistema ausiliario di elettroni non interagenti e sottoposti ad un potenziale esterno locale  $v_{ks}(\mathbf{r}, t)$ , garantito unico dal teorema di Runge-Gross e scelto in modo tale per cui la somma dei moduli quadrati degli orbitali di Kohn-Sham dipendenti dal tempo riproduca esattamente la densità di particella del  $n(\mathbf{r}, t)$  del sistema interagente.

Gli orbitali di singola particella di Kohn-Sham sono le soluzioni dell'equazione dipendente dal tempo

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_i(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ks}[n](\mathbf{r}, t) \right)\phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.30)$$

dove, per costruzione, la densità del sistema interagente può essere calcolata dagli orbitali di Kohn-Sham tramite

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.31)$$

con condizione iniziale

$$n(\mathbf{r}, t_0) \equiv n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i(\mathbf{r}, t_0)|^2. \quad (2.32)$$

Così come nel caso statico, è conveniente riscrivere il potenziale di KS dipendente dal tempo come somma di contributi del potenziale esterno, del potenziale elettrostatico classico (o di Hartree) e del potenziale di scambio e correlazione

$$v_{ks}[n](\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_H[n](\mathbf{r}, t) + v_{xc}[n](\mathbf{r}, t), \quad (2.33)$$

equazione che definisce il potenziale di scambio e correlazione  $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ , con

$$v_H(\mathbf{r}, t) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.34)$$

$v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$  è ben definito, ma non è noto. Da qui nasce la necessità di introdurre delle approssimazioni sulla sua forma funzionale. L'approssimazione principe è la cosiddetta approssimazione adiabatica, per la quale

$$v_{xc}^A[n](\mathbf{r}, t) := v_{xc}^{DFT}[n] \Big|_{n \rightarrow n(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.35)$$

L'approssimazione adiabatica consiste quindi nel calcolare il potenziale di scambio e correlazione sostituendo  $n_0(\mathbf{r})$  con  $n(\mathbf{r}, t)$ , ovvero la dipendenza temporale del potenziale al tempo  $t$  è data solamente da quella della densità allo stesso tempo  $t$ . Nel caso dell'approssimazione LDA per il caso statico,

$$v_{xc}^{ALDA}[n](\mathbf{r}, t) = \frac{\partial e_{xc}^{LDA}(n_0)}{\partial n} \Big|_{n_0=n(\mathbf{r}, t)} \quad (2.36)$$

definisce il potenziale di scambio e correlazione nell'approssimazione adiabatica di densità locale (ALDA).

L'approssimazione adiabatica, riconducendo la dipendenza funzionale generale (ovvero da  $\psi_0$ ,  $\phi_0$  e  $n$ ) alla sola dipendenza dalla densità  $n(\mathbf{r}, t)$ , rende il potenziale dipendente dal tempo anch'esso un semplice funzionale della densità di particella.

### 2.7.1 Osservabili dipendenti dal tempo

Se la densità di particella  $n(\mathbf{r}, t)$  è la quantità fondamentale della TDDFT, diventa necessario capire quali sono le osservabili di interesse fisico che possono essere espresse come funzionali della densità. Grandezze come l'energia totale, il momento di dipolo e il tensore di polarizzabilità sono funzionali espliciti della densità, mentre molte altre, come le grandezze relative ai trasferimenti di carica, dipendono dalle funzioni d'onda a molti corpi e possono essere trattati come funzionali impliciti della densità riscrivendole in funzione degli orbitali di Kohn-Sham. Un esempio caratteristico del calcolo delle osservabili ottenute come funzioni esplicite della densità è quello degli spettri ottici tramite propagazione degli orbitali di Kohn-Sham.

Sia dato un campo elettrico perturbante lungo la coordinata  $j$ -esima di frequenza  $\omega$   $E(\omega) = k(\omega)\hat{e}_j$ . Il potenziale perturbante è

$$\delta v_j(\mathbf{r}, \omega) = -k(\omega)r_j. \quad (2.37)$$

La risposta del momento di dipolo misurata nella direzione  $i$ -esima è pari

$$P_i^j(\omega) = \int d^3r r r_i \delta n^j(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.38)$$

dove il pedice  $j$  indica la dipendenza della variazione della densità  $\delta n^j(\mathbf{r}, \omega)$  dovuta alla perturbazione applicata nella direzione  $j$ -esima.

La relazione fra campo elettrico applicato e momento di dipolo è

$$\mathbf{P}(\omega) = \alpha(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (2.39)$$

dove  $\alpha(\omega)$  è il tensore di polarizzabilità dinamica che si costruisce con le componenti

$$\alpha_{ik} = \frac{P_i}{E_k}. \quad (2.40)$$

Considerando una perturbazione impulsiva  $k(\omega) = k_0$  applicata all'istante iniziale  $t = t_0$ , otteniamo le componenti del tensore di polarizzazione dinamica come

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{P_i^j(\omega)}{k_0} = -\frac{1}{k_0} \int d^3r \delta n^j(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.41)$$

dove la  $\delta n^j(\mathbf{r}, \omega)$  si può ottenere dalla propagazione in tempo reale degli orbitali di Kohn-Sham come trasformata di Fourier della densità  $n(\mathbf{r}, t)$  da essi prodotta, propagata dal tempo  $t_0$  al tempo  $t$

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int_{t_0}^t dt' e^{-it'\omega} \delta n(\mathbf{r}, t'). \quad (2.42)$$

La sezione d'urto di fotoassorbimento è proporzionale alla parte immaginaria della polarizzabilità dinamica  $\alpha(\omega)$  che, trascurando lo spin, risulta quindi pari a

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \Im\alpha(\omega), \quad (2.43)$$

dove  $c$  è la velocità della luce.

## 2.8 Risposta lineare in TDDFT

La maggior parte delle applicazioni di TDDFT è concentrata nell'ambito della spettroscopia, dove vengono calcolate energie di eccitazione e proprietà di risposta lineari di atomi, molecole e solidi.

Considerato un sistema descritto da una funzione d'onda di stato fondamentale  $\psi_0$  e densità  $n_0$  e perturbato con campo debole della forma

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}^0(\mathbf{r}) + \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (2.44)$$

dove  $v_{ext}^0(\mathbf{r})$  rappresenta il potenziale esterno imperturbato del sistema e  $\delta v_{ext}$  la debole perturbazione accesa al tempo iniziale  $t = 0$ . È noto dalla teoria della risposta lineare che la trasformata di Fourier della risposta lineare della densità  $n^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  al potenziale  $\delta v_{ext}$  fornisce nei suoi poli e residui le energie di eccitazione e le forze d'oscillatore del sistema imperturbato.

Siccome il sistema di Kohn-Sham è costruito in modo tale da fornire la densità esatta del sistema interagente, è possibile esprimere la risposta lineare interagente tramite quella del sistema di Kohn-Sham come segue

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') + \chi_{KS}(\mathbf{r}, x, t-\tau) \bullet f_{Hxc}(x, x', \tau-\tau') \bullet \chi(\mathbf{r}', x', t'-\tau') \quad (2.45)$$

dove le funzioni risposta della densità di sistema interagente e di Kohn-Sham sono definite rispettivamente

$$\chi[n_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \left. \frac{\delta n[v](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0(\mathbf{r})} \quad (2.46)$$

e

$$\chi_{KS}[n_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \left. \frac{\delta n[v_{KS}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{KS}[n_0](\mathbf{r})}, \quad (2.47)$$

e il funzionale  $f_{Hxc}$  è detto kernel di Hartree, scambio e correlazione ed è definito come

$$f_{Hxc}(\omega) = f_H + f_{xc}(\omega) \quad (2.48)$$

dove

$$f_H = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

e

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \left. \frac{\delta v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \right|_{n=n_0} \quad (2.49)$$

Il simbolo  $\bullet$  rappresenta un prodotto di convoluzione in una coordinata spaziale e in una temporale del tipo

$$\int d\tau' \int dx' g(\mathbf{r}, x', t - \tau') h(x, x', t' - \tau') \quad (2.50)$$

Il kernel di scambio e correlazione gioca quindi un ruolo cruciale nel *vestire* la risposta di Kohn-Sham (spostando i poli di quest'ultima verso le vere energie di eccitazione e le vere forze d'oscillatore).

Le risposte lineari della densità del sistema interagente e non, rispettivamente definite da (2.46) e (2.47) sono dipendenti solo dalla differenza fra  $t - t'$ , così come il kernel  $f_{xc}$  in equazione (2.49). Eseguendo quindi la trasformata di Fourier della (2.45) e invertendo le funzioni di risposta, otteniamo

$$\chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \chi_{KS}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - f_{Hxc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \quad (2.51)$$

La funzione di risposta del sistema non interagente di Kohn-Sham in rappresentazione di Lehmann è data

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{i,j}^{\infty} (f_i - f_j) \frac{\phi_j^0(\mathbf{r}) \phi_i^{0*}(\mathbf{r}) \phi_j^{0*}(\mathbf{r}') \phi_i^0(\mathbf{r}')}{\omega - \omega_{ij} + i\eta}. \quad (2.52)$$

con  $f_i, f_j$  numeri di occupazione degli orbitali  $\phi_i^0, \phi_j^0$  dello stato fondamentale e  $\omega_{ij}$  è la differenza fra i corrispondenti autovalori. La (2.52) è tale per cui gli unici contributi vengono da coppie di orbitali di Kohn-Sham occupati e inoccupati. Il kernel di scambio e correlazione ha quindi il ruolo cruciale di "vestire" la risposta lineare del sistema di Kohn-Sham, i cui poli sono nelle energie di eccitazione del sistema di Kohn-Sham  $\omega_{ij}$ , in modo da ottenere le energie di eccitazione del sistema interagente come poli di  $\chi(\omega)$  tramite la 2.51.

L'applicazione più comune nei codici per spettroscopia teorica, e implementata anche ella suite Octopus utilizzata per il presente lavoro, è una riformulazione computazionalmente vantaggiosa dell'equazione (2.45) proposta da Casida [Casida, 1995]. Per una trattazione completa rimandiamo il lettore a [Ullrich, 2011].

## 2.9 Dinamica nucleare

### 2.9.1 Vibrazioni classiche

Dato un sistema di  $N$  nuclei soggetti ad un potenziale esterno  $V$  e sufficientemente vicino ad un equilibrio dinamico caratterizzato da un set di posizioni di equilibrio  $(\bar{x}_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1, \dots, \bar{x}_N, \bar{y}_N, \bar{z}_N)$ , esso è descrivibile tramite l'Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j, \quad (2.53)$$

con le costanti  $f_{ij}$  date da

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \Big|_0, \quad (2.54)$$

con  $T$  e  $V$  energie cinetica e potenziale, rispettivamente. Le  $q_i$  rappresentano un set di  $3N$  coordinate di spostamento dalle posizioni di equilibrio, pesate per le masse dei rispettivi nuclei  $q_1 = \sqrt{m_1}(x_1 - \bar{x}_1)$ ,  $q_2 = \sqrt{m_1}(y_1 - \bar{y}_1)$ ,  $q_3 = \sqrt{m_1}(z_1 - \bar{z}_1), \dots, q_{3N-2} = \sqrt{m_N}(x_N - \bar{x}_N)$ ,  $q_{3N-1} = \sqrt{m_N}(y_N - \bar{y}_N)$ ,  $q_{3N} = \sqrt{m_N}(z_N - \bar{z}_N)$ .

La sostituzione delle espressioni (2.53) nelle equazioni del moto di Newton in forma Lagrangiana porta ad un set di  $3N$  equazioni differenziali lineari del secondo ordine

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ji} q_j = 0 \quad , \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (2.55)$$

Una delle possibili soluzioni per questo sistema di equazioni differenziali è rappresentata da una funzione del tipo

$$q_i = A_i \sin(\omega t + \phi) \quad (2.56)$$

con  $A_i, \omega$  e  $\phi$  costanti opportunamente scelte. Andando a sostituire questa espressione nelle  $3N$  equazioni (2.55) si ottiene un set di equazioni algebriche nelle incognite  $A_i$

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ji} - \delta_{ji}\omega^2) A_j = 0 \quad , \quad i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (2.57)$$

con  $\delta_{ji}$  delta di Kronecker. Ad ogni valore speciale  $\omega_k$  per cui la soluzione è non banale ( $A_i \neq 0, i = 1, 2, \dots, 3N$ ), corrisponde un set di  $3N$  ampiezze  $A_i^k$ , determinate univocamente fissando il valore di una di esse, come ad esempio  $A_1^k = 1$ . È possibile dimostrare [Wilson et al., 1992] che 6 delle  $3N$  radici corrispondono a moti a frequenze  $\omega$  nulle, nello specifico 3 moti di traslazione e 3 moti di rotazione della molecola ( $3N - 5$  per molecole lineari).

Dall'equazione (2.56), fissata una soluzione  $\omega_k$ , il sistema si muoverà attorno alle posizioni di equilibrio, dove ogni coordinata oscillerà con la stessa frequenza  $\omega_k/2\pi$  e fase  $\phi_k$ , ma con differenti ampiezze  $A_i^k$ . Per via dell'uguaglianza di frequenza e fasi della soluzione  $k$ -esima, ogni atomo raggiunge la sua distorsione massima allo stesso istante, così come ogni atomo passerà attraverso la posizione di equilibrio simultaneamente agli altri.

I modi di vibrazione che possiedono le caratteristiche sopradescritte sono detti *modi normali di vibrazione*.

Ogni sistema molecolare possiede quindi un certo numero di questi modi di oscillazione preferenziali caratterizzati da un moto collettivo delle particelle costituenti con una singola frequenza di oscillazione e una fase costante fra le differenti parti del sistema. I modi normali sono ortogonali fra loro, ovvero un'oscillazione descritta da un modo normale non è accoppiata agli altri modi normali, poiché questi sono proprio gli autostati che diagonalizzano la (2.53).

## 2.9.2 Coordinate normali

Per semplificare la trattazione delle oscillazioni utilizzando il concetto dei modi normali, si esegue una trasformazione per ottenere un nuovo insieme di coordinate, definite in termini delle coordinate di spostamento (2.56) attraverso la trasformazione ortogonale

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} c_{ik} q_i \quad k = 1, 2, \dots, 3N, \quad (2.58)$$

dove i coefficienti  $c_{ik}$  sono scelti in modo tale da trasformare l'energia cinetica e potenziale nella stessa forma (2.53) e per rimuovere i termini non diagonali dal potenziale.

$$T = \frac{1}{2} \sum_k^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad (2.59)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_k^{3N} \omega_k Q_k^2 \quad (2.60)$$

con le frequenze normali  $\omega_k$  radici dell'equazione secolare (2.57)

Ad ogni modo normale di frequenza  $\omega_k$  non nulla è associata quindi una coordinata normale, e viceversa. Per un sistema composto da  $N$  particelle classiche oscillanti, vi sono quindi  $3N - 6$  modi di vibrazione normali cui corrisponde un insieme di  $3N - 6$  coordinate normali  $Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}$  con rispettive frequenze  $\omega_1/2\pi, \omega_2/2\pi, \dots, \omega_{3N-6}/2\pi$ .

## Simmetrie e Teoria dei Gruppi

La letteratura in merito alla teoria dei gruppi applicata alla materia condensata è sterminata e rimandiamo al lettore a [David, 1973]. Nel presente paragrafo ci limiteremo ad elencare una serie di risultati noti della teoria, che serviranno per chiarire alcuni aspetti dal lavoro qui presentato. Ogni modo normale possiede un certo numero di simmetrie ad esso associate. Ogni modo appartiene infatti a una rappresentazione irriducibile del gruppo puntuale della molecola.

Applicando le trasformazioni di simmetria a ciascun modo normale, è possibile determinare come le vibrazioni trasformino secondo queste operazioni e fare quindi una serie di predizioni sull'attività infrarossa o Raman della molecola. È possibile inoltre dimostrare che modi normali non degeneri sono sempre o simmetrici o antisimmetrici rispetto ad una operazione di simmetria del gruppo puntuale della molecola non deformata. È possibile assegnare ad ogni modo normale una rappresentazione irriducibile del gruppo che trasforma allo stesso modo le posizioni relative degli atomi.

Durante un'oscillazione descritta dall'attivazione di *un* modo normale, in ogni istante la molecola sarà quindi simmetrica o antisimmetrica rispetto ad una delle trasformazioni del suo gruppo puntuale, ad eccezione dell'istante in cui la molecola torna nella configurazione non distorta.

### 2.9.3 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Consideriamo un insieme di atomi composto da  $M$  nuclei ed  $N$  elettroni descritto da un'Hamiltoniano del tipo

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \quad (2.61)$$

dove i primi due operatori corrispondono all'energia cinetica rispettivamente di elettroni e nuclei, mentre gli ultimi tre corrispondono alle interazioni elettrostatiche fra elettroni

stessi, elettroni e nuclei e fra nuclei e nuclei. Tralasciando lo spin delle particelle,  $\mathbf{R} = \{R_1, R_2, \dots, R_M\}$  e  $\mathbf{r} = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$  indicano rispettivamente i set di coordinate degli  $M$  nuclei e degli  $N$  elettroni. Salvo specifiche, sono assunte unità atomiche di Hartree.

La soluzione dell'equazione

$$\hat{H}_{tot}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{tot}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.62)$$

fornisce quindi le funzioni d'onda e le energie del sistema totale. La soluzione del problema quantistico  $N + M$  dimensionale è trattabile solo per sistemi composti da poche particelle o con alti gradi di simmetria. A questo scopo, decomponiamo l'Hamiltoniana totale (2.61) come somma di un'Hamiltoniana elettronica  $\hat{H}_e$  e dei termini di repulsione  $\hat{V}_{nn}$  e cinetica  $\hat{T}_n$  nucleari

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}). \quad (2.63)$$

La funzione d'onda totale la possiamo allora sviluppare su una base  $\{\phi_i\}_0^\infty$  ortonormale completa di autostati adiabatici di  $\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i^\infty \phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_i(\mathbf{R}) \quad (2.64)$$

con le  $\phi_i$  soluzioni dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_i^e(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.65)$$

Le configurazioni nucleari  $\mathbf{R}$  entrano allora come parametri nelle funzioni d'onda  $\phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e nei rispettivi autovalori  $E_i^e(\mathbf{R})$ . Interpretiamo quindi le  $\phi_i$  come le autofunzioni elettroniche determinate dal campo prodotto dagli ioni fissi nella configurazione  $\mathbf{R}$  e i coefficienti  $\chi_i$  dello sviluppo (2.64) come la parte nucleare della funzione d'onda totale  $\Psi$ . Andando a sostituire lo sviluppo (2.64) nell'equazione di Schrödinger totale (2.62), moltiplicando a destra per  $\phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e integrando sulle coordinate elettroniche  $\mathbf{r}$  otteniamo l'equazione di Schrödinger per le funzioni nucleari

$$(\hat{T}_n(\mathbf{R}) + E_j^e(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}))\chi_j(\mathbf{R}) + \sum_{i=0}^\infty \hat{V}_{ij}^{NAC}\chi_i(\mathbf{R}) = E_{tot}\chi_j(\mathbf{R}). \quad (2.66)$$

I primi tre termini corrispondono rispettivamente all'energia cinetica nucleare, l'energia del  $j$ -esimo stato adiabatico elettronico e il potenziale di repulsione nucleare. I termini  $\hat{V}_{ij}^{NAC}\chi_i(\mathbf{R})$  nella sommatoria sono invece i termini di accoppiamento non adiabatici, che accoppiano l' $i$ -esima e la  $j$ -esima superficie adiabatica. Essi equivalgono a

$$\hat{V}_{ij}^{NAC}\chi_i(\mathbf{R}) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{m_\alpha} (S_{ij}^\alpha + 2d_{ij}^\alpha \cdot \nabla_{R_\alpha}) \chi_i(\mathbf{R}), \quad (2.67)$$

dove  $m_\alpha$  è la massa dell' $\alpha$ -esimo nucleo e dove

$$S_{ij}^\alpha = \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{R_\alpha}^2 \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.68)$$

e

$$d_{ij}^\alpha = \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{R_\alpha} \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.69)$$

rappresentano rispettivamente i termini di accoppiamento non adiabatici scalari e vettoriali. L'approssimazione di Born-Oppenheimer si basa sul trascurare completamente il contributo degli  $S_{ij}^\alpha$  e  $d_{ij}^\alpha$ .

Le funzioni nucleari  $\chi_i$  sono quindi soggette ad un potenziale composto solamente dalla repulsione elettrostatica reciproca  $\hat{V}_{nn}$  e da un'unica superficie adiabatica  $E_j^e$

$$(\hat{T}_n(\mathbf{R}) + E_j^e(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}))\chi_j(\mathbf{R}) = E_{tot}\chi_j(\mathbf{R}). \quad (2.70)$$

Nel suo limite classico [Bornemann et al., 1996], l'equazione di Schrödinger nucleare (2.70) viene sostituita dalla seconda legge della dinamica, in cui la forza sul nucleo  $\alpha$ -esimo è proprio l'opposto del gradiente di

$$V_{nn}(\{\mathbf{R}\}, t) + E_j^e(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.71)$$

In questa approssimazione il potenziale è determinato quindi considerando stati elettronici che variano adiabaticamente al variare delle configurazioni nucleari, ovvero è considerata nulla la probabilità di "salto" da uno stato elettronico all'altro. All'atto pratico ciò consiste nel risolvere l'equazione (2.65) per ogni configurazione nucleare  $\mathbf{R}$ . La superficie di energia potenziale per lo stato fondamentale è la funzione nelle coordinate nucleari  $E_0^e(\mathbf{R} + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}))$ , con  $E_0^e$  energia di stato fondamentale elettronico per la configurazione nucleare  $\mathbf{R}$ . Le superfici di energia potenziale per gli stati eccitati si ottengono invece per gli autovalori successivi del problema elettronico  $E_j^e$  con  $j = 1, 2, \dots$

Nel codice Octopus da noi utilizzato, nello schema di propagazione temporale del sistema quantistico, la dinamica dei nuclei può essere calcolata con un'approssimazione differente, detta *dinamica di Ehrenfest*. Essa verrà descritta nella sezione successiva.

## 2.9.4 Dinamica di Ehrenfest

Considerando lo stesso sistema di atomi della sezione precedente e descritto dall'Hamiltoniana (2.61), il problema quantistico dipendente dal tempo è definito dall'equazione di Schrodinger

$$\hat{H}_{tot}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t). \quad (2.72)$$

La soluzione dell'equazione totale di Schrodinger dipendente dal tempo (2.72) per  $N + M$  particelle interagenti rappresenta un problema computazionalmente formidabile ed è anch'esso risolvibile solo per sistemi di poche particelle.

Un approccio tipico al problema è quello di considerare metodi semiclassici, in cui i nuclei sono descritti dalle equazioni di Newton e gli elettroni descritti invece dalla meccanica quantistica. Uno degli schemi più elementari è rappresentato dall'approssimazione di campo medio di Ehrenfest, per la cui derivazione completa rimandiamo il lettore a [Marx and Hutter, 2009] [Bornemann et al., 1996].

Da un punto di vista generale, secondo il teorema di Ehrenfest i valori medi degli operatori quantistici soddisfano le equazioni di Newton

$$\langle \hat{\mathbf{R}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle / m \quad (2.73)$$

$$\langle \hat{\mathbf{P}} \rangle = -\langle \nabla_{\hat{R}} \hat{\mathbf{V}} \rangle, \quad (2.74)$$

con  $\hat{R}$ ,  $\hat{P}$  operatori posizione e impulso del nucleo ed  $m$  la sua massa. Identificando la posizione dell' $\alpha$ -esimo nucleo con il suo valor medio, possiamo scrivere un'equazione della forma

$$m_\alpha \frac{d^2}{dt^2} R_\alpha = -\nabla_{R_\alpha} V(\mathbf{R}(t)), \quad (2.75)$$

dove  $m_\alpha$  e  $R_\alpha$  sono rispettivamente la massa e la posizione dell' $\alpha$ -esimo nucleo e  $V$ , dipendente dal set di posizioni nucleari  $\mathbf{R}(t)$ , è un qualche potenziale medio su cui si muovono gli ioni. Nell'approssimazione di Ehrenfest questo potenziale assume la forma

$$V(\mathbf{R}(t)) = \langle \Phi(\mathbf{r}, t) | \hat{H}_e(\mathbf{R}(t)) | \Phi(\mathbf{r}, t) \rangle + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}(t)). \quad (2.76)$$

Le funzioni d'onda elettroniche  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t)$  sono ottenute dalla soluzione dell'equazione di Schrodinger dipendente dal tempo

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \Phi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (2.77)$$

con l'Hamiltoniana elettronica definita dalla decomposizione (2.63). La dipendenza temporale dell'equazione di Schrodinger (2.77) è quindi determinata dalla dipendenza temporale delle posizioni nucleari  $\mathbf{R}(t)$ .

In TDDFT, il campo medio (2.76) assume la forma conveniente [Ullrich, 2011]

$$V(\mathbf{R}(t)) = \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}(t)) + \int d^3r n(\mathbf{r}, t) \hat{V}_{en}(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}), \quad (2.78)$$

dove  $\hat{V}_{nn}$  è il solito potenziale di repulsione elettrostatica dei nuclei,  $\hat{V}_{en}$  il potenziale di attrazione nuclei-elettroni e  $n(\mathbf{r}, t)$  è la densità di singola particella (2.31) ottenuta risolvendo l'equazione di Kohn-Sham dipendente dal tempo (2.30).

Lo schema pratico di Ehrenfest-TDDFT sarà quindi basato sulla soluzione del sistema di equazioni accoppiate

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{Hxc}(\mathbf{r}, t) + V_{en}(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}(t)) \right] \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.79)$$

$$m_\alpha \frac{\partial^2}{\partial t^2} R_\alpha = -\nabla_{R_\alpha} \left[ \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}(t)) + \int dr n(r, t) \hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \right] \quad \alpha = 1, \dots, M. \quad (2.80)$$

La dinamica di Ehrenfest è dunque una dinamica mediata su tutte le possibili superfici d'energia potenziale. Fornisce descrizioni adeguate in regimi in cui un singolo percorso dinamico nucleare risulta dominante o durante processi ultraveloci nelle fasi iniziali delle eccitazioni, prima che incroci di livelli elettronici abbiano luogo o quando effettivamente la dinamica nucleare è governata da un grande numero di stati eccitati elettronici altamente simili, ovvero quando è dominata evidentemente da forze medie come nel caso

di metalli o interazioni con intensi impulsi laser. Per una revisione più approfondita delle svariate applicazioni della dinamica semiclassica di Ehrenfest rimandiamo il lettore a [Ullrich, 2011].

Le limitazioni più importanti di tale dinamica risultano nell'applicazioni a casi di eccitazioni governate da percorsi multipli e zone di incrocio dove gli effetti di correlazione non-adiabatici diventano dominanti.

## 2.10 Apetti numerici

### 2.10.1 Propagazione temporale

Il problema ai valori iniziali definito dall'equazione (2.30) con condizione iniziale (2.32), può essere risolto con la propagazione temporale degli autostati dell'Hamiltoniana al tempo iniziale  $\phi_0(r, t_0)$ , tramite l'applicazione del cosiddetto operatore di evoluzione temporale.

La riformulazione esatta del problema ha la forma

$$\begin{aligned}\phi_i(\mathbf{r}, t) &= \hat{U}(t, t_0)\phi_i(r, t_0) = \\ &= \hat{T}\left\{\exp\int_{t_0}^t dt' H(t')\right\}\phi_i(r, t_0) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^{t_1} dt_n [\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)]\phi_i(r, t_0)\end{aligned}\tag{2.81}$$

con  $\hat{T}$  operatore di ordinamento temporale e che per Hamiltoniane che autocommutano in istanti differenti si riduce all'usuale espressione esponenziale  $\phi_i(\mathbf{r}, t) = e^{-it\hat{H}}\phi_i(r, t_0)$ . Nel caso di sistemi sottoposti a perturbazioni dipendenti dal tempo, questa proprietà non è in generale verificata, ma è possibile ricondursi a tale situazione andando a spezzettare l'intervallo  $[t, t_0]$  in  $\tilde{N}$  intervalli equivalenti e, sfruttando la proprietà di gruppo dell'operatore di evoluzione temporale

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_n)\hat{U}(t_n, t),\tag{2.82}$$

ottenendo la discretizzazione per l'operatore di evoluzione

$$\hat{U}(t, t_0) = \prod_{n=1}^{\tilde{N}-1} \hat{U}(t_n + \Delta t, t_n)\tag{2.83}$$

con  $\Delta t = \frac{t}{\tilde{N}}$ , in modo tale l'Hamiltoniana  $\hat{H}(t)$  possa essere considerata lentamente variante in ogni intervallo  $[t, t + \Delta t]$ , dovendo quindi risolvere  $\tilde{N}$  propagazioni ordinarie del tipo

$$\phi_i(r, t + \Delta t) = \exp\{-i\hat{H}(t)\Delta t\}\phi_i(\mathbf{r}, t).\tag{2.84}$$

Avendo in questo modo però abbandonato l'operatore di ordinamento temporale, è necessario imporre la condizione di simmetria di inversione temporale, e.g. propagare

$\phi_i(\mathbf{r}, t)$  da  $t$  a  $t + \Delta t/2$  deve restituire la stessa funzione della propagazione all'*indietro* nel tempo di  $\phi_i(r, t + \Delta t)$  di un passo  $\Delta t/2$ . Applicando questa condizione all'equazione (2.84), otteniamo

$$\exp\left\{+i\frac{\Delta t}{2}H(t + \Delta t)\right\}\phi_i(r, t + \Delta t) = \exp\left\{-i\frac{\Delta t}{2}H(t)\right\}\phi_i(\mathbf{r}, t). \quad (2.85)$$

Moltiplicando a sinistra e destra per  $\exp\{-i\frac{\Delta t}{2}H(t + \Delta t)\}$  otteniamo l'espressione per l'operatore di evoluzione temporale ETRS (*enforced time-reversal symmetry*, [Castro et al., 2004])

$$\hat{U}_{ETRS}(t + \Delta t, t) = \exp\left\{-i\frac{\Delta t}{2}H(t + \Delta t)\right\}\exp\left\{-i\frac{\Delta t}{2}H(t)\right\}, \quad (2.86)$$

in uso nel software Octopus. È importante osservare come l'operatore (2.86) dipenda sia dall'Hamiltoniana al tempo  $t$  sia da quella al tempo  $t + \Delta t$ . Il calcolo dell'operatore è quindi frutto di uno schema autoconsistente, in cui l'Hamiltoniana al tempo  $t + \Delta t$  è costruita a partire dalla densità al tempo  $t + \Delta t$  stimata attraverso la propagazione della funzione d'onda di uno step  $\Delta t$

$$\phi_i(r, t + \Delta t) = \exp\{-i\Delta t H(t)\}\phi_i(\mathbf{r}, t). \quad (2.87)$$

All'approssimazione dell'operatore di evoluzione temporale, è necessario anche approssimare gli operatori esponenziali con i quali è costruito. In Octopus ci troviamo spesso ad approssimare l'esponenziale troncandone la scrittura tramite sviluppo di Taylor ad un certo ordine  $\tilde{K}$  prescelto

$$e^{\hat{O}} = \sum_{k=0}^{\tilde{K}} \tilde{K} \frac{\hat{O}^k}{k!}, \quad (2.88)$$

solitamente fermata al quarto ordine.

## 2.10.2 Caratteristiche generali del pacchetto OCTOPUS

Il pacchetto OCTOPUS [Castro et al., 2006] è un software libero per la simulazione di sistemi a molti elettroni tramite DFT e TDDFT, basato sulla soluzione delle equazioni di Kohn-Sham descritte nei capitoli precedenti. Queste equazioni sono discretizzate su una griglia finita nello spazio reale, dove le derivate sono valutate utilizzando metodi alle differenze finite e gli integrali sono somme pesate sui punti della griglia. La rappresentazione in spazio reale implica che le funzioni coinvolte nei calcoli possiedono determinati valori in corrispondenza di una certa collezione di punti della griglia. I punti della griglia hanno il ruolo che le basi di funzioni ricoprono in metodi in cui gli orbitali di Kohn-Sham sono espansi come ad esempio in un insieme di onde piane o di funzioni d'onda Gaussiane. I conti vanno quindi eseguiti al variare di queste griglie, ovvero al variare della spaziatura fra punti per assicurarsi la corretta convergenza dell'energia totale e di altre importanti quantità di riferimento.

## 2.10.3 Pesudopotenziali

Il problema quantistico a molti corpi descritto dall'equazione di Schrödinger può essere semplificato andando a dividere gli elettroni in due gruppi con differenti ruoli, ovvero

gli elettroni di valenza e gli elettroni cosiddetti di *core*, appartenenti agli strati atomici più interni. Questi elettroni sono fortemente legati e non prendono parte alla costruzione dei legami chimici fra atomi, formando quindi un nucleo inerte complessivamente positivo assieme ai protoni nucleari. Questa separazione porta all'idea di poter costruire un'interazione efficace, data da un cosiddetto *pseudopotenziale*, che approssima il campo elettrostatico percepito dagli elettroni di valenza dovuto al nucleo inerte composto da elettroni di *core* e protoni.

L'utilizzo degli pseudopotenziali ha due vantaggi dal punto di vista computazionale, il primo dei quali risiede nella possibilità evidente di trattare un numero inferiore di elettroni nello studio dei sistemi molecolari. L'altro aspetto vantaggioso è che le pseudofunzioni d'onda corrispondenti agli pseudopotenziali sono meno oscillanti nelle regioni centrali dell'atomo rispetto alle vere funzioni d'onda, andando a diminuire quindi il costo computazionale complessivo.

Gli pseudopotenziali sono ottenuti invertendo l'equazione di Schroedinger atomica, per una data configurazione elettronica di riferimento e forzando le pseudofunzioni d'onda a coincidere con le vere funzioni d'onda di valenza, entro un certo cut-off. Le pseudofunzioni d'onda sono inoltre forzate a possedere la stessa norma delle vere funzioni d'onda di valenza e gli pseudoautovalori a coincidere con i veri autovalori. Gli pseudopotenziali utilizzati in questo lavoro sono di Troullier-Martins [Troullier and Martins, 1991].

#### 2.10.4 Determinazione dei modi normali

Il software Octopus impiegato per l'esecuzione dei calcoli in questo lavoro, per la determinazione dei modi e delle frequenze normali di vibrazione la cui teoria verrà enunciata nella sezione successiva, utilizza un approccio di risposta lineare chiamato Teoria Perturbativa del Funzionale-Densità (DFPT) o Equazione di Sternheimer. Per la trattazione completa rimandiamo il lettore a [Strubbe et al., 2012]. I modi e le frequenze normali sono ottenuti come autostati e autovalori dell'Hessiana del sistema rispetto alla variazione infinitesima delle posizioni nucleari. Per molecole non lineari, i 6 modi di vibrazione a frequenza nulla possono apparire come autovalori positivi o immaginari, per limitazioni di origini numeriche dovute alla discretizzazione della griglia o alla precisione delle soluzioni delle equazioni per lo stato fondamentale o per la risposta lineare.

# Capitolo 3

## Stati eccitati della formaldeide

Come accennato nel Capitolo 1, le due eccitazioni elettroniche  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$  della formaldeide sono comuni gran parte delle molecole poliatomiche contenenti il gruppo carbonile. Esse corrispondono a delle transizioni ottiche intravalenza ottenute dalla promozione di un elettrone dall'ultimo e dal penultimo orbitale occupato verso il primo orbitale non occupato. Questi orbitali molecolari sono descrivibili rispettivamente come un orbitale di non-legame sull'ossigeno, un orbitale  $\pi$  e un orbitale di antilegame  $\pi^*$ , questi ultimi localizzati entrambi fra carbonio e ossigeno. La caratterizzazione delle geometrie di equilibrio e delle proprietà vibrazionali per questi stati eccitati è tutt'ora un problema aperto.

In questo capitolo verranno esposti i risultati dell'analisi delle superfici di energia potenziale di Born-Oppenheimer per lo stato fondamentale e per i due stati elettronici eccitati  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$  della formaldeide, lungo le sei traiettorie nucleari descritte dall'attivazione dei singoli modi normali della molecola.

Lo stato fondamentale della molecola è stato ottenuto tramite Teoria del Funzionale-Densità (DFT). I modi normali sono stati ottenuti tramite Teoria Perturbativa del Funzionale-Densità (DFPT) e le energie di eccitazione sono state ottenute tramite Teoria del Funzionale-Densità in regime di risposta lineare (LR-TDDFT). Per il funzionale di scambio e correlazione del problema statico si è ricorso all'Approssimazione di Densità Locale (LDA), congiuntamente all'approssimazione adiabatica per il problema tempo-dipendente (ALDA).

Lo studio delle superfici di energia potenziale per i singoli modi normali è servito da un lato a caratterizzare la topologia di queste superfici e a sottolinearne le criticità nell'ambito di applicazione dell'LDA e in un contesto di dinamica nucleare quasi-statica. Dall'altro è servito come studio preliminare atto ad orientare la scelta delle condizioni iniziali nello studio delle dinamiche elettroniche e nucleari accoppiate in un contesto semiclassico (Dinamica di Ehrenfest), realizzato tramite Teoria del Funzionale-Densità in Tempo Reale (RT-TDDFT/Ehrenfest) e presentato nel Capitolo 4.

### 3.1 Struttura generale della molecola

La formaldeide (che per il resto del testo verrà eventualmente abbreviata in FA) è una molecola planare, i cui elementi di simmetria appartengono al gruppo puntuale  $C_{2v}$ . La convenzione scelta è di porre l'asse binario  $C_2$ , coincidente con l'asse  $z$ , passante per la

congiungente fra carbonio e ossigeno, bisezionando l'angolo HCH. I due piani-specchio sono il piano molecolare, coincidente con il piano  $yz$  e il piano perpendicolare ad esso contenente la congiungente CO e la bisettrice dell'angolo HCH, coincidente con il piano  $xz$ . Gli elementi del gruppo sono indicati in Appendice B in Tabella B.8.

Se nel suo stato fondamentale la FA predilige una configurazione planare, il suo primo stato eccitato di singoletto  $^1(n,\pi^*)$ , come vedremo in seguito, ha come configurazione di minima energia una geometria piramidale, i cui elementi di simmetria saranno ora quelli del gruppo  $C_s$ , mostrati in Appendice B in Tabella B.9.

In Figura 3.1 è riportata la geometria di equilibrio per lo stato fondamentale della FA.

### Geometria di equilibrio per lo stato elettronico fondamentale della formaldeide

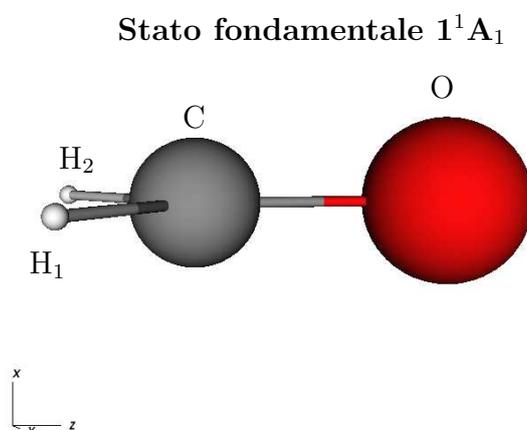


Figura 3.1: Geometria di equilibrio della formaldeide nel suo stato elettronico fondamentale. Con  $H_1$  e  $H_2$  sono indicati gli atomi di idrogeno che nelle simulazioni giacciono nelle metà con valori di coordinata  $y$  positivi e negativi, rispettivamente.

### Aspetti numerici

I conti qui presentati sono stati eseguiti in una scatola sferica di raggio 6 Angstrom, con uno spaziatore della griglia di 0.135 Angstrom. La parametrizzazione utilizzata per l'approssimazione di densità locale (LDA) è quella di Perdew-Zunger [Perdew and Zunger, 1981]. I primi quattro elettroni di *core* della molecola sono stati trattati tramite pseudopotenziali di Troullier-Martins [Troullier and Martins, 1991]. L'ottimizzazione geometrica della molecola è stata eseguita tramite l'algoritmo FIRE (Fast Inertial Relaxation Engine, [Bitzek et al., 2006]). Ulteriori considerazioni e test di convergenza che hanno portato a questi parametri di simulazione sono riportati in Appendice D.

## 3.2 Calcolo dello stato fondamentale

Lo studio di ottimizzazione geometrica della molecola ha fornito per le variabili geometriche caratteristiche un valore del legame CO di  $R_{CO} = 1.196\text{\AA}$ , dei legami CH di  $R_{CH} = 1.119\text{\AA}$  e  $116.128$  deg per l'angolo HCH. In Tabella 3.1 sono riportati questi

valori a confronto con valori teorici e sperimentali . La distanza fra carbonio e ossigeno è sottostimata di un centesimo di Angstrom (circa 1%) rispetto ai valori sperimentali e di miglior stima teorica. La distanza fra idrogeni e carbonio risulta sovrastimata del solo 0.25% rispetto ai valori sperimentali, rispetto ai quali le migliori stime teoriche risultano invece sottostimate del'1.6% circa. L'angolo HCH fra idrogeni e carbonio risulta in ottimo accordo con i valori sperimentali e teorici.

**Parametri geometrici per lo stato fondamentale (DFPT/LDA)**

	$R_{CO}$ (Å)	$R_{CH}$ (Å)	$H\hat{C}H$ (deg)
<b>DFPT<sup>a</sup></b>	1.196	1.119	116
<b>MR-AQCC<sup>b</sup></b>	1.206	1.099	116.7
<b>Sperimentale<sup>c</sup></b>	1.207	1.117	116.2

Tabella 3.1: Parametri geometrici per lo stato fondamentale; (a) Questo lavoro (DFPT/LDA) (b) [Dallos et al., 2001], (c) [Clouthier and Ramsay, 1983]

Lo stato fondamentale ottenuto tramite DFT ha fornito gli orbitali di Kohn-Sham di valenza elencati in Tabella 3.2 in ordine crescente di energia e riportati con i rispettivi numeri di occupazione, autovalori e specie di simmetria di appartenenza, dove fra parentesi è indicato il tipo di legame e la localizzazione a più alta densità di carica. Non sono elencati i primi tre orbitali occupati di Kohn-Sham, rispettivamente di specie  $a_1, a_1$  e  $b_2$ , in quanto non prendono parte alla struttura di valenza della molecola. I primi 4 elettroni di *core* sono trattati tramite pseudopotenziali di Trouiller-Martins (vedi Capitolo 2). In Figura 3.2 sono riportati i grafici del modulo quadrato degli ultimi tre orbitali occupati e dei primi due inoccupati. È noto [Almbladh and von Barth, 1985] che gli orbitali di Kohn-Sham non hanno in generale un significato fisico specifico, se non per l'ultimo orbitale occupato (HOMO) e per il primo orbitale non occupato (LUMO, *Least Unoccupied Molecular Orbital*), i cui autovalori corrispondono rispettivamente in modulo all'energia di prima ionizzazione e all'affinità elettronica. Solo nel limite del funzionale esatto di scambio e correlazione questi valori risultano però determinati in maniera esatta. L'LDA, in quanto approssimazione con descrizione asintotica scorretta per questo funzionale, ne fornisce dei valori piuttosto distanti da quelli esatti. In questo caso infatti, come si può vedere in Tabella 3.2, il modulo dell'energia dell'HOMO è di 6.339383 eV a fronte dei 10.81 eV di prima ionizzazione [Clouthier and Ramsay, 1983].

Orbitali di Kohn-Sham di valenza (DFT/LDA)

#	Orbitale	Energia (eV)	Occupazione	Simmetria
4	$\sigma$ (CO)	-11.174393	2	$a_1$
5	$\pi$ (CO)	-10.462925	2	$b_1$
6	n(O)	-6.339383	2	$b_2$
7	$\pi^*$ (CO)	-2.889966	0	$b_1$
8	$\sigma^*$ (CO)	-0.178930	0	$a_1$

Tabella 3.2: Ultimi tre orbitali occupati e primi due orbitali non occupati di Kohn-Sham per la configurazione di equilibrio di stato fondamentale (DFT/LDA). Non sono elencati i primi tre orbitali occupati di Kohn-Sham, rispettivamente di specie  $a_1, a_1$  e  $b_2$ , in quanto non prendono parte alla struttura di valenza della molecola. I primi 4 elettroni di *core* sono trattati tramite pseudopotenziali di Trouiller-Martins (vedi Capitolo 2)

Densità di probabilità elettronica per gli orbitali di Kohn-Sham

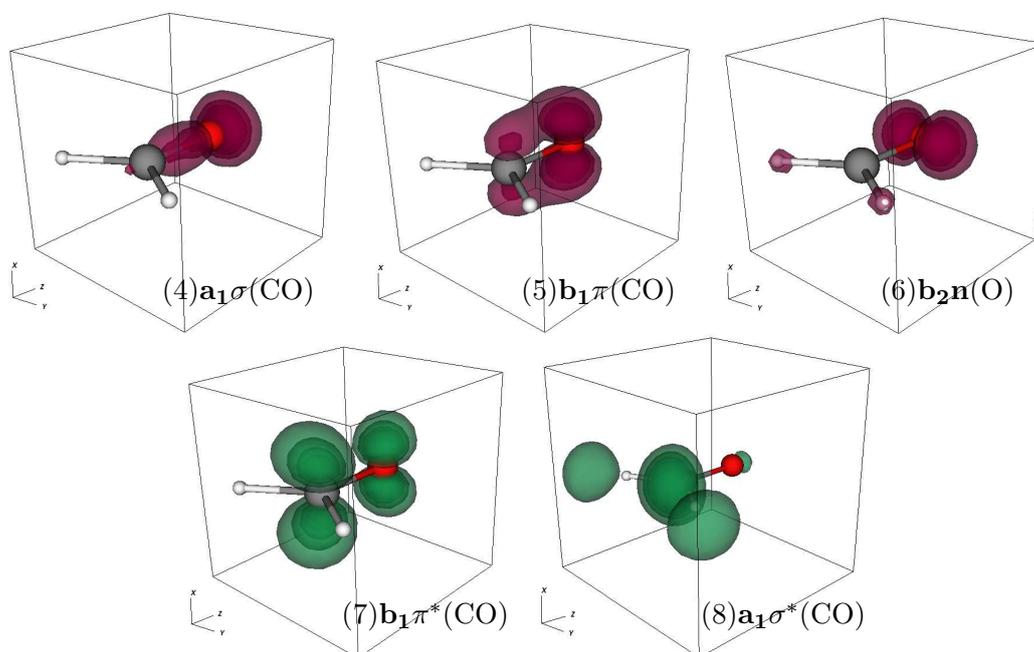


Figura 3.2: In viola, gli ultimi tre orbitali occupati (4) $a_1\sigma$ (CO), (5) $b_1\pi$ (CO) e (6) $b_2n$ (O). In verde, i primi due orbitali non occupati di valenza (7) $b_1\pi^*$ (CO) e (8) $a_1\sigma^*$ (CO). Da sinistra a destra, in ordine crescente di energia. Vedi Tabella 3.2.

### 3.3 Spettro delle eccitazioni elettroniche

Come descritto nel Capitolo 2, in TDDFT esistono diverse modalità di calcolo dello spettro di assorbimento ottico dei sistemi molecolari e materiali. In Figura 3.3 è raffigurato lo spettro di assorbimento ottico per la molecola di Formaldeide ottenuto tramite metodi di propagazione in tempo reale degli orbitali di Kohn-Sham e risposta lineare. La durata delle propagazioni è stata di 8 fs, per ognuna delle direzioni di polarizzazione dell'impulso delteiforme applicato alla molecola. La scelta degli orbitali di Kohn-Sham attivi nello schema di risposta lineare è stata ristretta ai soli orbitali di valenza (Figura

3.2), per via della estrema diffusione degli orbitali successivi e dell'incapacità di LDA di descrivere correttamente tali distribuzioni di carica. In generale gli spettri ottenuti

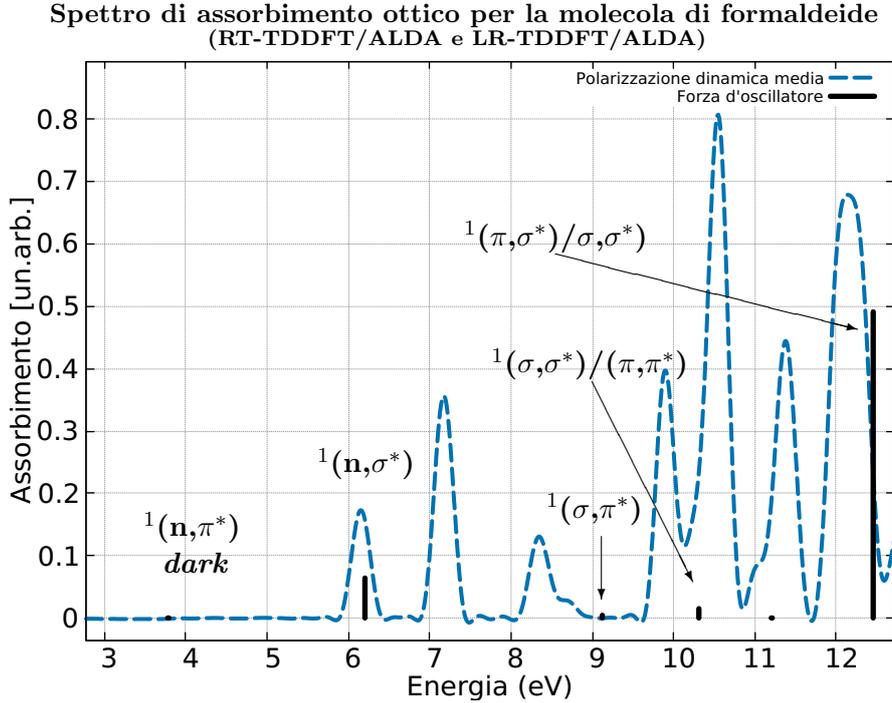


Figura 3.3: Spettro d'assorbimento ottico per la molecola di Formaldeide fra 3 e i 12 eV dalla configurazione di stato fondamentale. Con la linea tratteggiata blu è indicata la polarizzazione dinamica media ottenuta tramite propagazione in tempo reale degli orbitali di Kohn-Sham sottoposti ad un campo elettrico delteiforme all'istante iniziale. In linea continua nera sono indicate le forze d'oscillatore ottenute tramite risposta lineare. Risultati ottenuti tramite RT-TDDFT/ALDA e LR-TDDFT/ALDA, come descritto nel testo principale (Capitolo 2).

tramite propagazione in tempo reale e risposta lineare possono essere molto differenti, per diverse ragioni. Il primo schema infatti non è vincolato ad un regime lineare ed è basato sulla sola propagazione degli orbitali occupati. Tramite una perturbazione elettrica delteiforme o a gradino, vengono eccitate tutte le oscillazioni caratteristiche del sistema elettronico, dove le approssimazioni risiedono nella forma funzionale per il potenziale di scambio e correlazione statico e nell'approssimazione adiabatica per la sua dipendenza temporale (ALDA). Lo schema di calcolo di risposta lineare in TDDFT è basato invece su uno sviluppo (a rigore infinito) nella base degli stati di Kohn-Sham occupati e non occupati. Da un punto di vista pratico questa serie viene però necessariamente troncata in maniera arbitraria. Rispetto allo schema di propagazione diretta, si aggiunge quindi l'approssimazione sul troncamento della serie. In ogni caso la scelta degli orbitali attivi va pesata con le caratteristiche del funzionale di scambio e correlazione in uso e sulle specificità delle transizioni che si è interessati a studiare. Senza dimenticare che stati estremamente diffusi necessitano volumi grandi per la scatola della simulazione, che andranno ad impattare sul tempo di calcolo. Nei conti qui presentati, la scelta di non considerare gli orbitali di Rydberg ha come primo effetto evidente quello di non poter vedere le corrispondenti transizioni nello spettro da risposta lineare.

Lo spazio attivo per le simulazioni di LR-TDDFT è qui rappresentato dai soli orbitali di valenza  $\sigma, \pi, n$  verso gli orbitali non occupati  $\pi^*$  e  $\sigma^*$ . Com'è possibile vedere in Fig.3.3,

la transizione  $a_2(n,\sigma^*)$  a 6.23 eV viene vista da entrambi gli schemi di calcolo. Dall'analisi della risposta lineare, si ottiene un picco molto debole a 9.2 eV corrispondente ad una transizione  $(\sigma,\pi^*)$ . Un altro picco debole è presente a 10.36 eV corrispondente ad una transizione al 90%  $(\sigma,\sigma^*)$  e al 10%  $(\pi,\pi^*)$ . La transizione di caratteri invertiti di 90%  $(\pi,\pi^*)$  e 10%  $(\sigma,\sigma^*)$  è segnalata a 12.7 eV, circa 3 eV in eccesso rispetto alla letteratura recente [Angeli et al., 2005].

In Figura 3.4 (I), (IIa) e (III) sono mostrati rispettivamente alcuni spettri sperimentali da impatto di elettroni e da assorbimento ottico per la molecola di FA nel vuoto. In particolare, nella banda fra i 3.44 eV e i 4.49 eV (Figure 3.4 I,IIa,IIb), corrispondente alla transizione  $^1(n,\pi^*)$ , risulta evidente la struttura vibrazionale tipica di una transizione di Franck-Condon permessa. Infatti la transizione  $^1(n,\pi^*)$  è vietata per regole di selezione di dipolo elettrico ed è correttamente assente nello spettro da propagazione in tempo reale da noi calcolato e riportato in Figura 3.3. La transizione viene invece vista in risposta lineare come transizione "dark", come correzione al polo del sistema non interagente pari alla differenza fra gli autovalori degli orbitali di Kohn-Sham  $n$  e  $\pi^*$  e posizionata a 3.78 eV, con una forza d'oscillatore minore di  $10^{-30}$ .

Spettri sperimentali di assorbimento ottico ed impatto di elettroni per la formaldeide nel vuoto

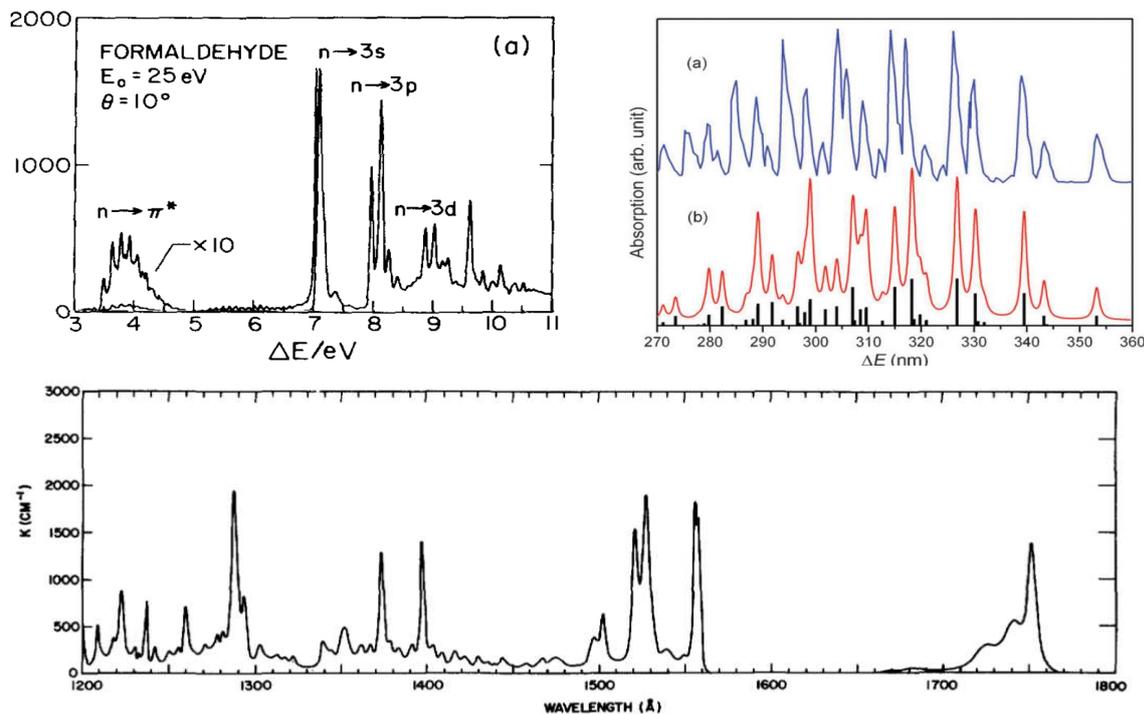


Figura 3.4: Spettri sperimentali da impatto di elettroni (I) [Walzl et al., 1987], assorbimento ottico (III) [Mentall et al., 1971] e (IIa) [Strickler and Barnhart, 1982] per la molecola di formaldeide nel vuoto. In Figura (IIb) è mostrata la porzione dello spettro fra i 3.44 eV e i 4.59 eV calcolata teoricamente [Lin et al., 2010]. È possibile vedere la struttura vibrazionale della transizione  $^1(n,\pi^*)$ , dominata da lunghe progressioni corrispondenti allo stretching del legame CO

### 3.4 Superfici di energia potenziale lungo i modi normali

Le proprietà analizzate fino ad ora, i.e. configurazione nucleare, modi normali e spettro di assorbimento ottico, sono tutte caratteristiche della geometria di equilibrio dello stato fondamentale elettronico della molecola. Benché la caratterizzazione delle sue proprietà sia imprescindibile nello studio delle strutture molecolari e fornisca informazioni utili anche su processi che coinvolgono le eccitazioni del sistema (come lo spettro di assorbimento), sono le proprietà degli stati eccitati, come ad esempio le topologie delle loro superfici potenziali, ad essere cruciali in gran parte dei processi di reazione fotochimica.

Nel Capitolo 2 è stata introdotta l'approssimazione di Born-Oppenheimer per la trattazione della dinamica nucleare. All'atto pratico questa approssimazione è basata sul calcolo, per ogni configurazione nucleare, dell'energia di stato fondamentale elettronica per quella configurazione. I successivi autovalori dell'Hamiltoniana, dipendente parametricamente dalle posizioni nucleari, determinano le superfici potenziali per gli stati eccitati. La scelta delle posizioni nucleari da variare è condizionata dal fenomeno fisico che si vuole indagare. Ad esempio, nel caso in cui si è interessati a studiare le superfici potenziali nel processo di dissociazione di una molecola biatomica, quello che si fa è allontanare a poco a poco i due nuclei.

In questo lavoro siamo stati mossi dall'idea di analizzare gli stati eccitati nucleari, in un contesto classico e semiclassico, in accoppiamento con le eccitazioni elettroniche. Come eccitazione nucleare di riferimento sono stati scelti i modi normali della molecola e ne sono state calcolate singolarmente le superfici potenziali per lo stato fondamentale e i primi stati eccitati nel regime di risposta lineare della TDDFT. La caratterizzazione delle superfici relative all'attivazione di un *singolo* modo normale che seguono, sono state quindi utilizzate per orientare lo studio delle propagazioni in tempo reale presentato nel Capitolo 4.

Come accennato nel capitolo precedente, ogni autostato  $i$ -esimo (con  $i = 1, \dots, 3N$ ) della matrice Hessiana del sistema, corrisponde ad un vettore della forma

$$Q_i = (\Delta C_x^i, \Delta C_y^i, \Delta C_z^i, \Delta H_{1,x}^i, \Delta H_{1,y}^i, \Delta H_{1,z}^i, \Delta H_{2,x}^i, \Delta H_{2,y}^i, \Delta H_{2,z}^i, \Delta O_x^i, \Delta O_y^i, \Delta O_z^i), \quad (3.1)$$

le cui 12 componenti corrispondono a tre a tre, ai vettori di spostamento per ogni atomo della molecola, relativi all' $i$ -esimo modo normale. Ad ogni modo normale  $Q_i$  corrisponde una frequenza  $\omega_i$  e il moto periodico caratteristico si ottiene quindi applicando alla coordinata  $j$ -esima dell'atomo  $X$  il rispettivo vettore di spostamento  $\Delta X_j^i$ , componente del vettore  $Q_i$  (Eq (3.1)), modulato da una forma sinusoidale con frequenza  $\omega_i$

$$X_j(t) = X_j^0 + A_i \Delta X_j^i \sin(\omega_i t + \phi_i^0) = X_j^0 + A_i \Delta X_j^i \sin(\phi_i + \phi_i^0) \quad (3.2)$$

con  $X_j^0$  valore della coordinata nella configurazione di equilibrio di stato fondamentale, dove  $A^i$  (che fissa l'ampiezza massima della distorsione) e  $\phi_i^0$  (che fissa la fase al tempo  $t = 0$ ) sono costanti arbitrarie uguali per ogni coordinata di ogni atomo. Fissate quindi  $A_i$  e  $\phi_i^0$ , variando la fase  $\omega_i t$ , uguale per ogni componente cartesiana di ogni atomo, si ottiene quindi il moto relativo al modo normale  $i$ -esimo del sistema.

### 3.4.1 Modi normali della formaldeide

Essendo composta da 4 atomi, la molecola possiede  $3N_n - 6 = 3 \times 4 - 6 = 6$  gradi di libertà vibrazionali, cui corrispondono altrettanti modi di vibrazione normali. Questi possono essere descritti in riferimento alla natura dell'oscillazione del grado di libertà caratteristico e agli elementi del gruppo di simmetria della molecola. In Tabella 3.4.1 sono indicati, in ordine decrescente di energia, i sei modi normali della molecola ottenuti tramite teoria perturbativa del funzionale-densità (DFPT) e confrontati con valori sperimentali e teorici di riferimento. Nella prima colonna è riportata l'assegnazione convenzionale della coordinata normale, nella seconda la descrizione qualitativa dell'oscillazione e nella terza la specie di simmetria.

Frequenze normali di oscillazione nel vuoto per la molecola di formaldeide

Modo	Descrizione	Simmetria	DFPT <sup>a</sup> [ $cm^{-1}$ ]	CI <sup>b</sup> [ $cm^{-1}$ ]	Sperimentale <sup>c</sup> [ $cm^{-1}$ ]
$Q_5$	Stretch antisimmetrico CH	$B_2$	2790	3102	2843
$Q_1$	Stretch simmetrico CH	$A_1$	2743	3024	2783
$Q_2$	Stretch simmetrico CO	$A_1$	1813	1778	1746
$Q_3$	Bending simmetrico HCH	$A_1$	1464	1564	1500
$Q_6$	Rocking antisimmetrico $CH_2$	$B_2$	1213	1057	1249
$Q_4$	Antisimmetrico fuori dal piano	$B_1$	1142	1069	1167

Tabella 3.3: Frequenze normali di oscillazione nel vuoto per la molecola di formaldeide (a) Questo lavoro (b) MR-CISD da ottimizzazione geometrica [Dallos et al., 2001] (c) [Clouthier and Ramsay, 1983]

I modi  $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$  corrispondono a oscillazioni completamente simmetriche di specie  $A_1$ . Il modo  $Q_4$  corrisponde alla specie  $B_1$  che trasforma come l'asse  $x$ , ovvero antisimmetrica rispetto a rotazioni binarie attorno all'asse molecolare  $z$  e riflessioni attraverso il piano molecolare  $yz$  e infine  $Q_5$  e  $Q_6$  corrispondono alla specie  $B_2$  e trasformano come l'asse  $y$ , ovvero oscillazioni antisimmetriche sia rispetto al piano  $\sigma(xz)$  bisettore dell'angolo HCH e contenente il segmento CO, sia alle rotazioni attorno all'asse molecolare  $z$  (vedi Tabella B.8). In Figura 3.5 sono riportati schematicamente i vettori di spostamento per i modi normali della molecola.

### Modi normali della formaldeide nel suo stato fondamentale

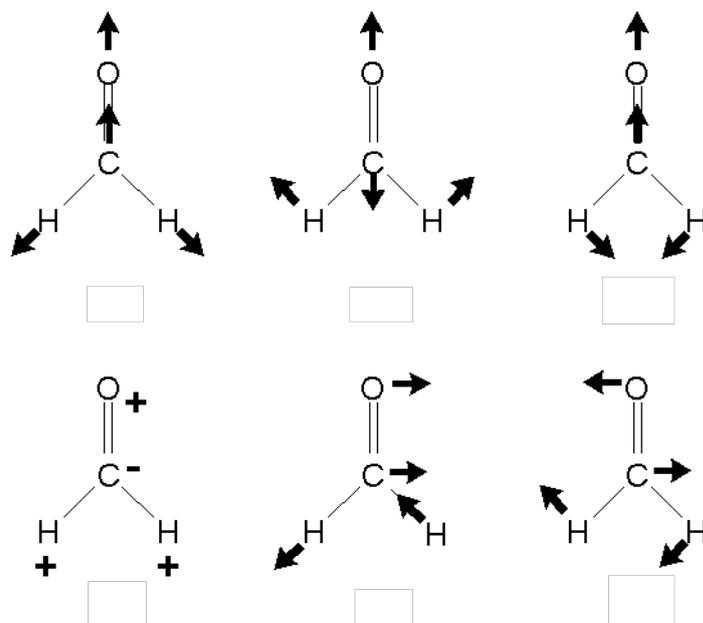


Figura 3.5: Modi normali della formaldeide nel suo stato fondamentale. (1) Stretching simmetrico legami CH ( $Q_1$ ) (2) Stretching simmetrico legame CO ( $Q_2$ ) (3) Bending simmetrico angolo  $\widehat{HCH}$  ( $Q_3$ ) (4) Bending antisimmetrico fuori dal piano ( $Q_4$ ) (5) Stretching antisimmetrico legami CH (6) Rocking antisimmetrico  $\text{CH}_2$ .

### 3.4.2 Superfici di energia potenziale dello stato fondamentale

Per ogni modo normale, la superficie di energia potenziale di Born-Oppenheimer per lo stato fondamentale è stata ottenuta calcolando l'energia totale del sistema tramite DFT per ognuna delle configurazioni nucleari ottenute tramite il set di 12 equazioni (3.2) per le coordinate atomiche, variando la fase  $\phi_i$  fra  $\frac{5\pi}{4}$  e  $\frac{3\pi}{4}$  con un passo del 2.5 % di  $\frac{\pi}{2}$ , ad eccezione delle zone di minimo/massimo dove il passo è stato scelto dell'1%. Le ampiezze  $A_i$  e le fasi  $\phi_i^0$  sono state tutte fissate rispettivamente a 0.5 e 0.

Le (iper)superfici di energia potenziale sono delle varietà  $f$  dimensionali in uno spazio  $f+1$  dimensionale, dove  $f$  sono i gradi di libertà della molecola e il +1 è l'energia totale. Per facilità di visualizzazione e comprensione della dinamica sottostante, si è soliti però graficare l'energia totale lungo delle coordinate specifiche le cui variazioni sono quelle che incidono maggiormente nel decidere le sorti dinamiche del sistema. Allo stesso modo, benché moti collettivi degli atomi della molecola, i modi normali vengono spesso distinti in base ad un grado di libertà caratteristico che subisce una variazione più consistente e che spesso determina gran parte della variazione all'energia totale. Per ogni modo normale, la superficie di energia potenziale ottenuta è stata quindi disegnata rispetto al grado di libertà caratteristico di quella oscillazione. Ad esempio l'energia totale durante l'oscillazione simmetrica del legame CO viene riportata rispetto alla distanza CO, il bending antisimmetrico degli angoli HCO viene riportato rispetto ad uno degli angoli HCO e così via. L'oscillazione antisimmetrica fuori dal piano, viene riportata rispetto all'angolo fuori dal piano, opportunamente definito come l'angolo fra il piano contenente gli idrogeni e il carbonio e il piano contenente gli idrogeni e l'ossigeno. In figura 3.6 sono riportate le curve di energia potenziale per lo stato fondamentale dei due modi di

stretching simmetrico e antisimmetrico dei legami CH,  $Q_1$  e  $Q_5$  rispettivamente. Per ogni curva, lo zero dell'energia è stato assunto essere l'energia della geometria di equilibrio dello stato fondamentale.

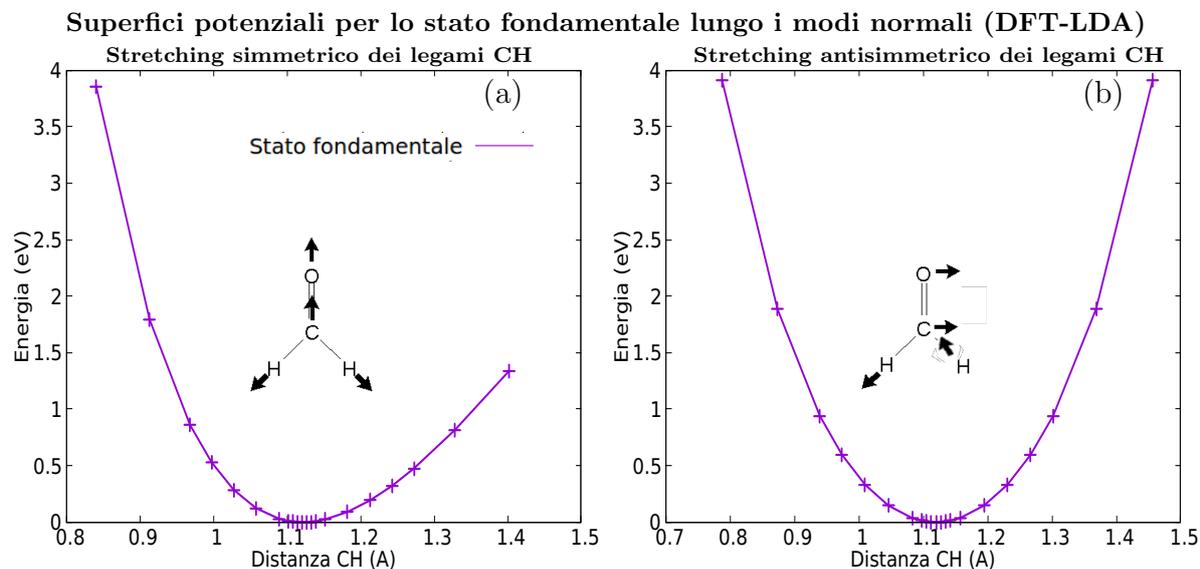


Figura 3.6: Superfici di energia potenziale per lo stato fondamentale lungo i modi normali: stretching simmetrico (a) e antisimmetrico (b) dei legami CH ( $Q_1$  e  $Q_5$ , rispettivamente)

### 3.4.3 Superfici di energia potenziale degli stati eccitati

Nella sezione precedente sono state calcolate le superfici di energia potenziale per lo stato fondamentale della molecola di FA lungo i sei modi normali della molecola. Verranno qui presentate e analizzate le superfici potenziali per i due stati eccitati  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$ , con una particolare attenzione per la caratterizzazione delle superfici nel moto fuori dal piano della molecola.

Nel capitolo 2 sezione 2.8, si è descritta la formulazione della TDDFT in risposta lineare come metodo capace di estrarre le energie di eccitazione del sistema interagente tramite una correzione lineare sulle energie del sistema non interagente di Kohn-Sham

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ji}^{KS} + \Delta\epsilon^{CASIDA}. \quad (3.3)$$

La natura di questa correzione  $\Delta\epsilon^{CASIDA}$  è una sommatoria eseguita sulla base (a rigore infinita) degli stati di Kohn-Sham occupati e inoccupati del sistema imperturbato. Ogni termine di questa somma è proporzionale a un accoppiamento della forma

$$\langle ia | f_{Hxc} | jb \rangle, \quad (3.4)$$

dove  $i, j$  e  $a, b$  stanno ad indicare rispettivamente stati di Kohn-Sham occupati e non occupati e il  $f_{Hxc}$  è kernel di Hartree, scambio e correlazione.

Proprio nel caso della FA è stata dimostrata per la prima volta [Casida, 1995] la capacità della TDDFT in risposta lineare di descrivere situazioni di mancati incroci originate da mix di configurazioni di orbitali appartenenti alla stessa specie di simmetria. Nello specifico la teoria è in grado di descrivere per la varietà di specie  $A_1$ , sia la situazione

di alta congestione e mixing fra stati di Rydberg  $(n, 3p_y), (n, 3d_{yz}), (n, 4p_y)$  e stato  $(\pi, \pi^*)$  nella zona fra gli 11 e i 9 eV, sia il mancato incrocio che appare a circa 8.5 eV e a una distanza CO di circa 1.32 Å, assegnato al mix fra stati di transizione  $(\pi, \pi^*)$  e  $(n, 3p_y)$ .

Partendo quindi dalle configurazioni nucleari e dagli orbitali di stato fondamentale ottenuti tramite il metodo definito all'inizio di questa sezione, è stato eseguito un conto di risposta lineare per ogni configurazione, ottenendo le energie di eccitazione 3.3 che sono state poi sommate alle energie di stato fondamentale, ottenendo così le superfici di energia potenziale per gli stati eccitati lungo i modi normali nell'approssimazione di Born-Oppenheimer di nuclei fissi.

Il criterio con cui è stato scelto come spazio degli stati attivi nelle transizioni ottiche quello generato esclusivamente dagli orbitali di valenza  $\sigma, \pi, n$  e  $\pi^*$  è di doppia natura: da un lato le limitazioni note dell'LDA nella descrizione di stati di Rydberg diffusi e dall'altra l'interesse nel confrontare il più consistentemente possibile la descrizione di questi stati con quella ottenuta tramite metodi di TDDFT di propagazione temporale degli orbitali di Kohh-Sham. Questo punto verrà precisato meglio in seguito nella sezione relativa alle propagazioni temporali.

In Figura 3.7 sono riportate le superfici di energia potenziale per lo stato fondamentale e gli stati eccitati  $^1(n, \pi^*)$  e  $^1(\pi, \pi^*)$  lungo le coordinate di stretching del legame CO ( $Q_2$ ) e dell'angolo HCH ( $Q_3$ ) che, assieme al bending fuori dal piano ( $Q_4$ ), successivamente analizzato in maggior dettaglio, rappresentano le superfici i cui valori di minimo si allontanano maggiormente fra i tre stati elettronici considerati.

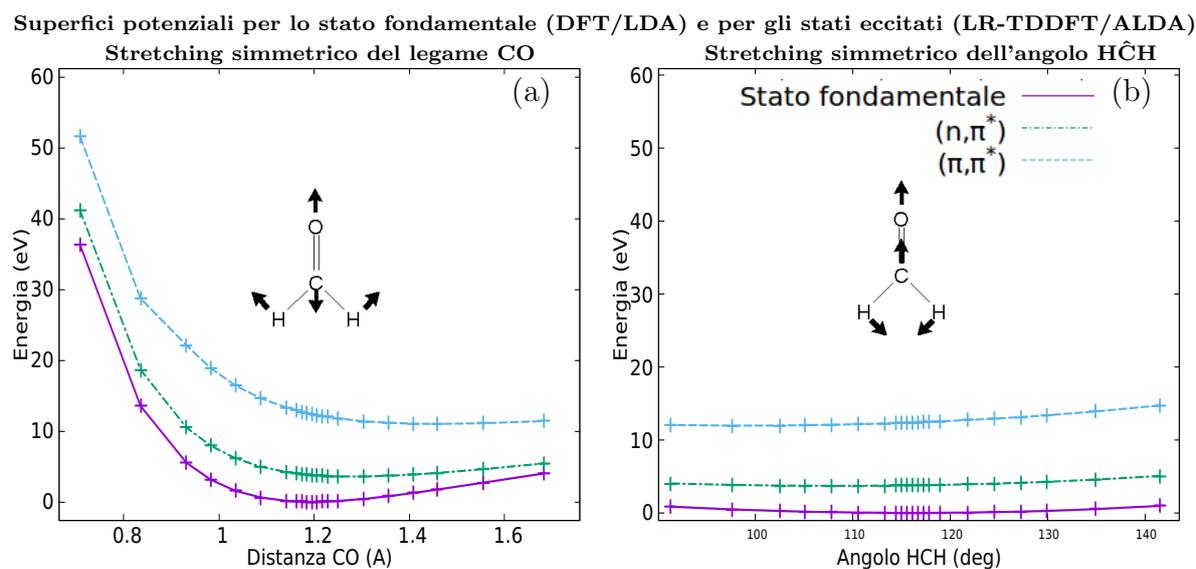


Figura 3.7: Superfici di energia potenziale per lo stato fondamentale e stati eccitati  $(n, \pi^*)$  e  $(\pi, \pi^*)$  lungo i modi normali: (a) stretching simmetrico dei legami CO ( $Q_2$ ) (b) bending simmetrico dell'angolo HCH ( $Q_3$ ). Lo stato fondamentale è ottenuto tramite DFT/LDA, gli stati eccitati sono ottenuti tramite TDDFT/ALDA in risposta lineare. Vedi testo principale, capitolo 2

Il potenziale per il modo normale di stretching del legame CO (figura (a) in Figura 3.7) risulta particolarmente asimmetrico, nella misura in cui il muro elettrostatico cresce notevolmente all'avvicinarsi di carbonio e ossigeno, mentre la curva di allontanamento risulta crescente molto più lentamente, un fatto che verrà ereditato e amplificato nelle superfici degli stati eccitati: infatti entrambe le eccitazioni da noi considerate coinvolgono

l'occupazione di un orbitale di antilegame situato fra carbonio e ossigeno. Di conseguenza entrambi gli stati eccitati si stabilizzano ad una distanza CO maggiore rispetto a quella dello stato fondamentale. Questa tendenza è confermata sia teoricamente [Lin et al., 2010] che sperimentalmente [Strickler and Barnhart, 1982] per lo stato  $^1(n,\pi^*)$  e solo teoricamente per lo stato  $^1(\pi,\pi^*)$  [Dallos et al., 2001].

Per quest'ultimo, l'aumento della distanza CO è accompagnata, a dinamiche di predissociazione che sono state interpretate come concause della inattesa mancata osservazione sperimentale di questa transizione [Hachey et al., 1995].

In Tabella 3.4 sono riportati i valori dei parametri geometrici di minima energia per i tre stati elettronici lungo le curve di energia potenziale, per ognuno dei sei modi normali, ottenute all'interno dell'approssimazione di Born-Oppenheimer nello schema di risposta lineare di TDDFT/ALDA. Per ogni modo normale è riportato il valore del grado di libertà caratteristico dell'oscillazione.

Valori di minimo dei gradi di libertà caratteristici per le superfici di energia potenziale (LR-TDDFT/ALDA)

Modo	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	$Q_5$	$Q_6$
Grado di libertà	$R_{CH}$	$R_{CO}$	$\widehat{HCH}$	AFP	$R_{CH}$	$\widehat{HCO}$
Unità di misura	(Å)	(Å)	(deg)	(deg)	(Å)	(deg)
Stato fondamentale	1.12	1.19	116	0	1.12	122
Stato eccitato $^1(n,\pi^*)$	1.09	1.28	108	25	1.12	122
Stato eccitato $^1(\pi,\pi^*)$	1.07	1.46	99	0 <sup>a</sup>	1.12	122

Tabella 3.4: Valori di minimo dei gradi di libertà caratteristici lungo i modi normali per lo stato fondamentale  $^1A_1$  e per gli stati eccitati  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$ . (a) La superficie fuori dal piano per lo stato  $^1(\pi,\pi^*)$  mostra attorno allo zero delle variazioni di energia che lasciano intuire una possibile non planarità. Essendo queste però dell'ordine di grandezza dell'errore associato al funzionale LDA, per risolvere meglio la zona è necessario utilizzare un funzionale di un rango superiore.

Escludendo per il momento il potenziale legato all'uscita dalla planarità della molecola ( $Q_4$ ), i minimi che si discostano maggiormente dai valori di equilibrio dello stato fondamentale sono, in ordine di entità di discostamento, la distanza fra carbonio e ossigeno  $R_{CO}$ , l'angolo  $\widehat{HCH}$  e la distanza carbonio e idrogeni  $R_{CH}$  nel moto di stretching simmetrico dei legami CH ( $Q_1$ ), ovvero i tre modi completamente simmetrici della molecola. È interessante infatti notare come per i modi antisimmetrici  $Q_5$  e  $Q_6$  (stretching antisimmetrico dei legami CH e bending antisimmetrico degli angoli  $\widehat{HCO}$ ) i valori di minimo per gli stati eccitati rimangano quelli dello stato fondamentale. Questo fatto è particolarmente interessante per quanto riguarda la transizione *elettronicamente* proibita ma *vibronicamente* permessa e sperimentalmente osservata  $^1(n,\pi^*)$ : infatti è possibile dimostrare che, sotto ipotesi piuttosto generali, la transizione di singoletto dall'orbitale di non-legame  $b_{2n}(O)$  all'orbitale di antilegame  $b_{1\pi^*}$  può avvenire solo tramite l'accoppiamento con un'oscillazione nucleare corrispondente ad una delle due rappresentazioni antisimmetriche del gruppo di simmetria  $C_{2v}$  (Cfr. Tabella B.8) ovvero, tramite accoppiamento vibronico con i modi  $Q_4$  (specie  $B_1$ ),  $Q_5$  e  $Q_6$  (specie  $B_2$ ) o combinazioni di essi.

### 3.4.4 Superfici di energia potenziale per il modo di oscillazione fuori dal piano

Qualsiasi moto di carattere simmetrico o antisimmetrico planare degli atomi della molecola mantiene la simmetria a specchio rispetto al piano molecolare  $zy$ . L'oscillazione fuori da questo piano evidentemente la rompe, con l'effetto di rendere una nuova descrizione degli stati elettronici più opportuna tramite il sottogruppo  $C_s$  (Tabella B.9). Le rappresentazioni irriducibili diventano due e le nuove funzioni d'onda elettroniche deformate sono quindi da assegnare o alla rappresentazione  $A'$ , per stati elettronici originariamente di specie  $A_1$  e  $B_1$ , o alla rappresentazione  $A''$  per gli stati elettronici originariamente di specie  $A_2$  e  $B_2$ .

Mentre lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$ , che passa quindi dalla rappresentazione  $A_2$  del gruppo  $C_{2v}$  alla rappresentazione  $A''$  del gruppo  $C_s$ , risulta essere lo stato di minima energia correlato a questa rappresentazione, la faccenda si complica per quando riguarda lo stato  $A_1$   $^1(\pi,\pi^*)$ : infatti questa riduzione di simmetria lo porta a correlare con la stessa rappresentazione  $A'$  con cui correlano anche lo stato fondamentale di specie  $A_1$  e lo stato intravalenza  $^1(\sigma,\pi^*)$  di specie  $B_1$ . Proprio questa riduzione di simmetria porta questi tre stati elettronici a sovrapporsi con più probabilità e a rendere più complicato il quadro di assegnazione delle superfici di energia potenziale relative a questa specie.

In alcune simulazioni basate su interazione di configurazioni (vedi [Hachey et al., 1995], [Merchán and Roos, 1995]) la sovrapposizione fra le funzioni d'onda  $^1(\pi,\pi^*)$  e di stato fondamentale risulta essere descrivibile e dominante attorno agli  $0^\circ$ , per valori del legame CO allungati e prossimi al minimo dello stato eccitato (circa  $1.54\text{\AA}$ ). Questo porta quindi la configurazione planare ad essere il *minimo* per lo stato eccitato  $^1(\pi,\pi^*)$  nella curva per il potenziale fuori dal piano.

Nella formulazione di risposta lineare in TDDFT, il mix di configurazioni del tipo dell'espressione (3.4) è invece un mix fra stati di *transizione*. Ciò significa che la correzione lineare agli autovalori "nudi" del sistema di Kohn-Sham avviene tramite esclusivamente accoppiamenti fra "stati eccitati", ovvero risulta escluso il mix con la funzione d'onda di stato fondamentale. Siccome lo spazio attivo da noi utilizzato risulta essere ristretto ai soli orbitali di valenza  $\sigma(\text{CO})$ ,  $\pi(\text{CO})$ ,  $n(\text{O})$  e  $\pi^*(\text{CO})$ , l'unica transizione ad avere una sovrapposizione simmetricamente favorevole risulta essere quindi quella con lo stato  $A'(\sigma,\pi^*)$ , facente parte anch'esso della categoria di stati elettronici predetti con minimo non planare dal Postulato di Walsh. In figura 3.8 sono riportate le curve per i potenziali lungo il modo di oscillazione fuori dal piano  $Q_4$  per lo stato fondamentale, primo stato eccitato  $A''(n,\pi^*)$  e  $A'(\pi,\pi^*)$ . È riportata inoltre anche la curva potenziale per lo stato  $A'(\sigma,\pi^*)$ .

Mentre l'energia di transizione verticale per il primo stato eccitato si attesta a circa un 0.25 eV al di sotto dei valori sperimentali e delle migliori stime teoriche, l'ordinamento degli stati  $(\sigma,\pi^*)$  e  $(\pi,\pi^*)$  risulta invertito e l'energia del secondo è sovrastimata di più di 3 eV. [Bruna et al., 1997].

In Figura 3.9 è mostrato il potenziale per lo stato  $A''(n,\pi^*)$  lungo il modo normale fuori dal piano  $Q_4$ , dove la caratteristica struttura a doppio pozzo simmetrico è ben riprodotta. Il minimo è situato a circa  $25^\circ$  e l'altezza di barriera è di circa  $0.06\text{\AA}$  ( $483\text{ cm}^{-1}$ ).

Il potenziale per lo stato  $A''^1(\pi,\pi^*)$  risulta essere il più problematico, sia dal punto

Superfici potenziali per lo stato fondamentale e stati eccitati lungo il modo fuori dal piano  
(DFT/LDA,LR-TDDFT/ALDA)

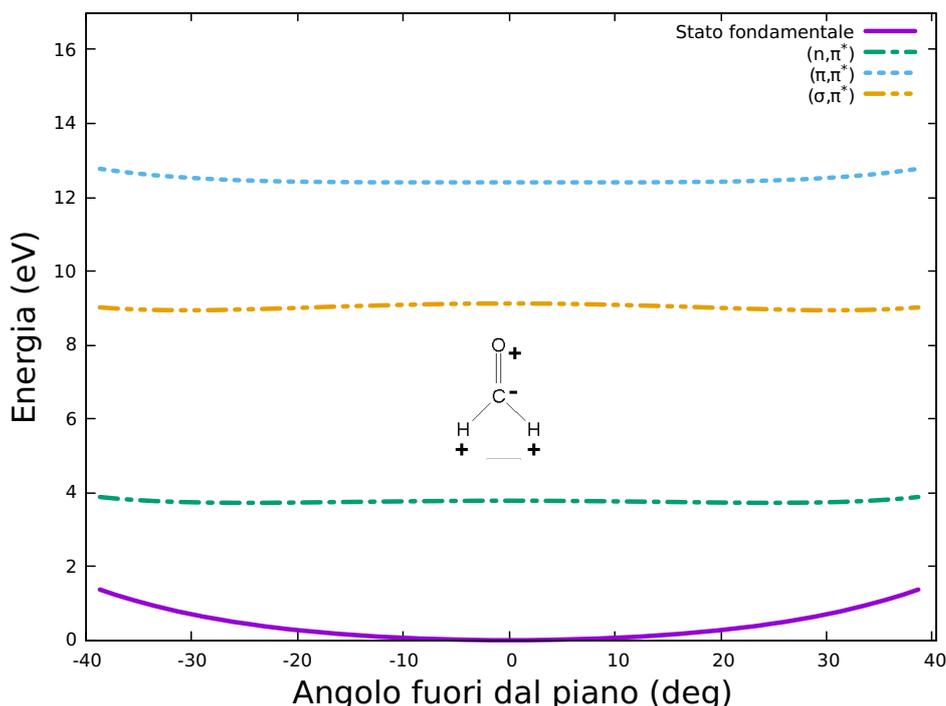


Figura 3.8: Superfici di energia potenziale lungo il modo di oscillazione fuori dal piano ( $Q_4$ ) per lo stato fondamentale (linea viola continua) e stati eccitati ( $n,\pi^*$ ), ( $\pi,\pi^*$ ) e ( $\sigma,\pi^*$ ) (rispettivamente linea verde tratto-puntata, linea blu tratteggiata e linea gialla tratto-doppio-puntata)

di vista dell'ordinamento, che della topologia. In Figura 3.10, inset in alto a sinistra, è possibile vedere la superficie potenziale per il suddetto stato fra i  $-20^\circ$  e i  $+20^\circ$  fuori dal piano. È presente una struttura non adeguatamente risolta attorno allo zero, costituita da due minimi di cui uno a circa  $2^\circ$  (locale) e l'alto (globale) a circa  $8^\circ$ . Lo zero risulterebbe essere quindi una configurazione sì instabile, ma la barriera risulta essere minore del millesimo di elettronvolt (0.35 meV, all'incirca), mentre la barriera per il secondo minimo risulta circa di 1 meV, valori dell'ordine di grandezza dell'errore del funzionale LDA qui utilizzato. Risulta difficile quindi poter caratterizzare la topologia di quella porzione del potenziale all'interno di questa approssimazione.

Non appena ci si sposta dalla configurazione planare, il contributo di mixing con lo stato  $^1(\sigma,\pi^*)$  nella correzione lineare aumenta considerevolmente, fino a raggiungere il 40% attorno ai  $40^\circ$ . Mentre questo mix di configurazioni genera una topologia mediamente planare per  $^1(\pi,\pi^*)$ , per lo stato ( $\sigma,\pi^*$ ) la struttura risulta invece marcatamente non planare, in accordo con la letteratura, con un angolo di minimo superiore ai  $30^\circ$  e una barriera di circa 0.20 eV. Energeticamente questo stato si posiziona a circa 9 eV, in accordo con la letteratura ([Hachey et al., 1995]), mentre l'energia di transizione verticale per il ( $\pi,\pi^*$ ) risulta sovrastimata di 3-4 eV, attestandosi sopra i 12 eV e rendendo quindi la posizione relativa dei due stati invertita rispetto alla letteratura più recente [Silva-Junior et al., 2008]. È importante sottolineare come la formulazione di risposta lineare in TDDFT sia in linea di principio sviluppata sulla base infinita degli stati di Kohn-Sham occupati e inoccupati, mentre in ogni applicazione (compresa questa) risulta essere una

Superficie di energia potenziale per lo stato  $A''(n,\pi^*)$  (LR-TDDFT/ALDA)

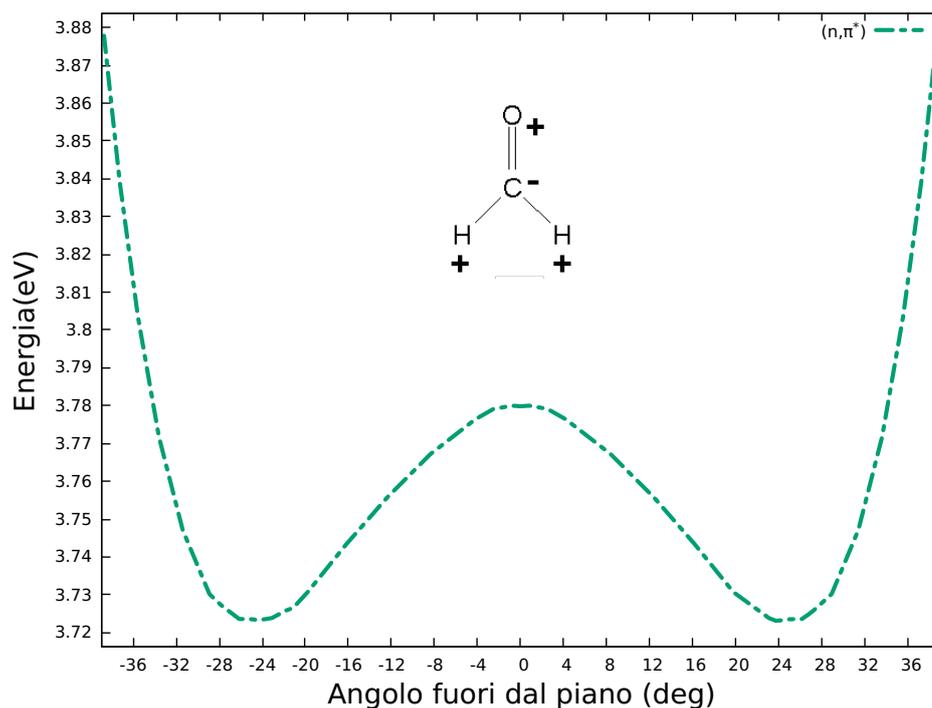


Figura 3.9: Potenziale per lo stato  $A''(n,\pi^*)$  lungo il modo di oscillazione fuori dal piano  $Q_4$ . È ben riprodotta la struttura caratteristica a doppio pozzo simmetrico, con una barriera di 0.6 eV ( $483\text{ cm}^{-1}$ ) e i due minimi a circa  $25^\circ$ .

serie troncata. Queste limitazioni influiscono in maniera importante sulla caratterizzazione delle superfici potenziali per gli stati eccitati, nell'ambito di questa teoria. È noto inoltre ([Ullrich, 2011]) che la scelta di un funzionale adatto per la costruzione degli orbitali di Kohn-Sham per lo stato fondamentale risulta essere il momento critico per ottenere energie di eccitazione comparabili con metodi a funzioni d'onda di benchmark, ovvero per ottenere la nota *precisione chimica* di 40 meV.

In questo caso la scelta di troncatura la serie di orbitali nell'equazione di Casida al primo orbitale inoccupato  $\pi^*$ , escludendo l'orbitale  $\sigma^*$  e gli stati di Rydberg successivi, ha sì il ruolo di ridurre il peso della descrizione scorretta asintotica per questi orbitali più diffusi, ma chiaramente ignora il noto effetto che il mix con questi stati ha per la stabilizzazione dello stato  $^1(\pi,\pi^*)$ . Quest'ultimo si attesta ad energie di 3-4 eV superiori a quelle calcolate con metodi più accurati e quindi lontano da possibili incroci con  $^1(\sigma,\pi^*)$ .

Superfici di energia potenziale per gli stati di specie  $A'{}^1(\pi,\pi^*)$  e  $A'{}^1(\sigma,\pi^*)$  (LR-TDDFT/ALDA)

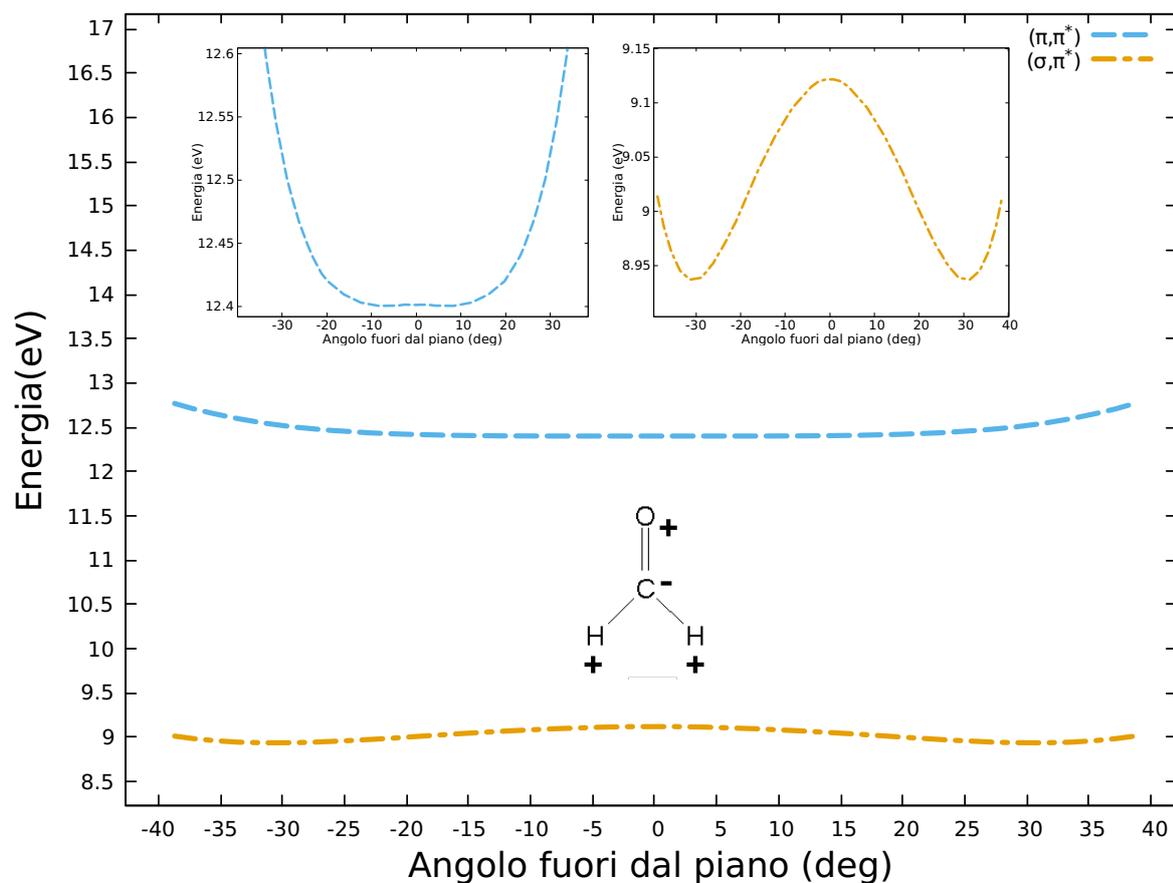


Figura 3.10: Superfici di energia potenziale lungo il modo di oscillazione fuori dal piano  $Q_4$  per gli stati eccitati  $A'{}^1(\pi,\pi^*)$  in linea tratteggiata ciano e  $A'{}^1(\sigma,\pi^*)$  in linea tratto-puntata gialla.

## Capitolo 4

# Dinamica accoppiata di eccitazioni elettroniche e nucleari in tempo reale

Nel Capitolo 2 è stato introdotto lo schema di propagazione temporale degli orbitali di Kohn-Sham come metodo di soluzione del problema quantistico a molti corpi interagente tempo-dipendente. Gli orbitali di Kohn-Sham sono costruiti, come nel caso statico, in modo tale da produrre la densità elettronica del sistema interagente, sotto l'influenza di un potenziale efficace, questa volta dipendente dal tempo.

Dal punto di vista pratico è necessario partire da una densità di stato iniziale costruita riempiendo un insieme di orbitali di Kohn-Sham da propagare poi tramite l'operatore di evoluzione temporale, che dipenderà dal tempo tramite l'operatore Hamiltoniano in Equazione (2.79). La dipendenza esplicita dal tempo dell'operatore Hamiltoniano è contenuta all'interno delle coordinate nucleari, che vengono calcolate tramite l'equazione del moto per i nuclei (Equazione (2.80)). Il potenziale a cui questi sono sottoposti viene costruito "on-the-fly" dall'approccio di campo medio di Ehrenfest descritto nel Capitolo 2. In molte applicazioni dello schema di propagazione, per interesse specifico e per comodità di calcolo, la densità iniziale è scelta essere la densità di stato fondamentale, ottenuta quindi risolvendo il problema di DFT statico rispetto ad una certa configurazione nucleare e utilizzando gli orbitali di Kohn-Sham di stato fondamentale con le occupazioni fissate a quelle che costruiscono la densità di stato fondamentale. I due teoremi fondanti della TDDFT non richiedono però che la densità iniziale sia *necessariamente* una densità di stato fondamentale, a patto che la densità e la corrente di densità iniziali corrispondano a quelle iniziali del sistema interagente. Tralasciando il problema generale della  $v$ -rappresentabilità per sistemi di particelle interagenti e non interagenti, da un punto di vista pratico è possibile partire con un qualsiasi set di orbitali di Kohn-Sham, occupato a piacimento. Essendo quindi il problema quantistico dipendente dal tempo un problema alle condizioni iniziali, la scelta opportuna di queste condizioni risulta essere fondamentale. Queste condizioni iniziali si possono allora dividere in due categorie: condizioni iniziali nucleari e condizioni iniziali elettroniche.

L'obiettivo di questo lavoro è quindi quello di studiare come questi due insiemi di condizioni iniziali, i.e. di eccitazioni del sistema accoppiato elettroni-nuclei per la molecola di formaldeide, si influenzino l'una con l'altra. L'idea generale è stata quella di

eccitare delle specifiche oscillazioni nucleari caratteristiche, per ogni stato elettronico, ed eventualmente attribuirne una nomenclatura qualitativa sulla base delle simmetrie delle oscillazioni attivate. Un'attenzione particolare è stata posta sulla propagazione degli stati eccitati elettronici  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$  da configurazioni non planari. La caratterizzazione delle geometrie di equilibrio di questi stati è tutt'ora un problema aperto [Angeli et al., 2005] [Lin et al., 2010].

## Aspetti numerici

I conti qui presentati sono stati eseguiti in una scatola sferica di raggio 6 Angstrom, con uno spaziatura della griglia di 0.135 Angstrom come per il caso statico. La parametrizzazione utilizzata per l'approssimazione di densità locale (LDA) è sempre quella di Perdew-Zunger [Perdew and Zunger, 1981], abbinata all'approssimazione adiabatica per la dipendenza temporale (ALDA) del funzionale di scambio e correlazione. I primi quattro elettroni di *core* della molecola sono stati trattati tramite pseudopotenziali di Troullier-Martins [Troullier and Martins, 1991]. La durata di tutte le propagazioni temporali è stata di 160 fs, con un time-step di 0.008 fs. Ulteriori considerazioni e test di convergenza che hanno portato a questi parametri di simulazione sono riportati in Appendice D.

## 4.1 Condizioni iniziali per il problema dipendente dal tempo

### 4.1.1 Condizioni iniziali nucleari

Nel capitolo precedente è stato introdotto il concetto di superficie di energia potenziale di Born-Oppenheimer *lungo i modi normali* del sistema, ovvero il potenziale elettronico che i nuclei percepirebbero nel caso (quasi-statico) in cui il moto dei nuclei fosse vincolato ad essere un *preciso* modo normale, cioè se un unico modo normale fosse attivato, con angoli e legami oscillanti tutti alla stessa frequenza.

La scelta delle condizioni geometriche iniziali è stata quindi influenzata dalla domanda sul cosa accadrebbe se il sistema venisse fatto partire da posizioni distorte appartenenti alle traiettorie dei nuclei descritte durante i sei modi normali, ovvero da delle configurazioni ottenute applicando il vettore di spostamento associato ad ognuno dei modi. Siccome la teoria delle vibrazioni normali è basata sull'ipotesi di piccole oscillazioni, ovvero di piccoli allontanamenti dalla posizione di equilibrio, la distorsione è stata scelta essere tale da produrre una variazione del 3% sul grado di libertà caratteristico del modo (e.g. aumento del 3% della distanza CO per il modo di stretching CO, ecc.) ad eccezione dell'angolo fuori dal piano che è stato scelto essere di 3°. In questo modo si è cercato di mantenere il sistema non troppo distante dalla superficie di Born-Oppenheimer dello stato fondamentale.

In questo senso quindi, nell'ambito delle condizioni iniziali delle propagazioni temporali, i simboli relativi ai modi normali indicati con una tilde  $\tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \dots, \tilde{Q}_6$ , stanno ad indicare l'insieme delle coordinate nucleari distorte lungo i sei rispettivi modi normali,

con l'aggiunta del simbolo  $\tilde{Q}_0$  ad indicare la configurazione di equilibrio geometrico dello stato fondamentale.

Queste 7 configurazioni saranno classificabili ancora in base alle operazioni di simmetria del gruppo puntuale della molecola e saranno distinguibili quindi come 4 configurazioni completamente simmetriche di specie  $A_1$  ( $\tilde{Q}_0, \tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \tilde{Q}_3$ ) e 3 configurazioni di specie antisimmetriche ( $\tilde{Q}_5, \tilde{Q}_6, \tilde{Q}_4$ ) le prime due di specie  $B_2$  e l'ultima di specie  $B_1$ .

La temperatura è stata mantenuta a 0 Kelvin, ovvero non è stata impartita alcuna velocità iniziale ai nuclei, i.e. per tutte le propagazioni si ha

$$\dot{R}_i = 0 \quad i = C, H_1, H_2, O, \quad (4.1)$$

dove  $C$  sta per l'atomo di carbonio,  $H_1$  e  $H_2$  sono i due atomi di idrogeno e  $O$  è l'atomo di ossigeno.

### 4.1.2 Condizioni iniziali elettroniche

Immaginando ogni propagazione temporale come il filmato di *una* molecola di un gas rarefatto di formaldeide alla temperatura di 0 K, risulta allora molto probabile trovare la molecola nello stato fondamentale di un qualunque dei suoi modi normali di vibrazione. In questa immagine mentale, la condizione iniziale di posizionare le coordinate elettroniche nello stato fondamentale per una determinata configurazione nucleare, ovvero di eseguire il conto di DFT sulle posizioni distorte e avendo imposto velocità iniziali nulle per i nuclei, significa simulare l'inizio del filmato della molecola trovandola in un punto di inversione di un moto oscillatorio, supponendo quindi una condizione di rilassamento adiabatico della nube elettronica sulla configurazione nucleare.

Per quanto riguarda la scelta della densità iniziale, una volta ottenuto il set di orbitali di Kohn-Sham per una determinata configurazione nucleare, il riempimento di tutti e 6 gli orbitali di valenza con i 12 elettroni a disposizione, eseguito in ordine crescente di energia, forma la densità di particella di stato fondamentale. Andando invece a rimuovere un elettrone dall'ultimo orbitale occupato (HOMO) e aggiungere un elettrone nel primo orbitale inoccupato (LUMO), otterremo il primo stato eccitato del sistema non interagente di Kohn-Sham. La densità così costruita, corrisponderà quindi idealmente alla transizione di singoletto (LUMO) $\leftarrow$ (HOMO) per il sistema a molti corpi interagente, nella misura in cui il carattere della transizione sia specificamente *verticale* e di *singola eccitazione*, dove per la formaldeide questa transizione corrisponde alla promozione di un elettrone dall'orbitale di non legame sull'ossigeno  $b_{2n}(O)$ , all'orbitale di antilegame  $b_{1\pi^*}(CO)$ . Analogamente il semisvuotamento dell'HOMO-1  $b_{1\pi}(CO)$  e il semiriempimento del LUMO  $b_{1\pi^*}(CO)$  corrisponderà alla transizione ottica verticale  $b_{1\pi^*}(CO)\leftarrow b_{1\pi}(CO)$ .

In tabella 4.1 sono raccolte le combinazioni di condizioni iniziali scelte per le propagazioni in tempo reale.

Tramite queste propagazioni sono stati quindi seguiti in tempo reale gli andamenti di legami e angoli della molecola e la sua energia totale. Sono stati inoltre monitorati gli andamenti nel tempo degli autovalori degli orbitali di Kohn-Sham. Da un'analisi di Fourier di angoli e legami è quindi possibile osservare le varie componenti sinusoidali durante la dinamica molecolare nei suoi vari stati eccitati elettronici e nucleari. Ricordando che i modi normali sono moti in cui angoli e legami coinvolti oscillano tutti ad una

<b>Geometrie</b>	$\tilde{Q}_0$	$\tilde{Q}_1$	$\tilde{Q}_2$	$\tilde{Q}_3$	$\tilde{Q}_4$	$\tilde{Q}_5$	$\tilde{Q}_6$
<b>Stato elettronico</b>	Fondamentale		$^1(n,\pi^*)$	$^1(\pi,\pi^*)$			

Tabella 4.1: Le 21 combinazioni di geometrie e configurazioni elettroniche per le propagazioni in tempo reale degli orbitali di Kohn-Sham.  $\tilde{Q}_0$  indica la geometria nucleare di equilibrio per lo stato fondamentale. Da  $\tilde{Q}_1$  a  $\tilde{Q}_6$  indicano le geometrie ottenute distortendo  $\tilde{Q}_0$  tramite i vettori di spostamento dei sei modi normali della molecola come descritto nel paragrafo precedente.

stessa frequenza, ci possiamo chiedere quali componenti sinusoidali andranno a comporre il moto oscillatorio degli angoli e dei legami molecolari maggiormente coinvolti nell'oscillazione e quale sarà il grado di libertà dominante. Nel resto del testo sono riportate riportate in ordinata le variazioni percentuali di angoli e legami rispetto ai loro valori di equilibrio, in modo tale da visualizzare più facilmente l'entità delle deformazioni che subisce la molecola durante la dinamica.

## 4.2 Stato fondamentale elettronico

### 4.2.1 Considerazioni generali

In tutte le propagazioni dello stato fondamentale elettronico da posizioni distorte lungo i 6 modi normali, l'attivazione preponderante è del moto di oscillazione corrispondente a quello della distorsione. Data la leggerezza in massa dei nuclei di idrogeno, l'oscillazione simmetrica o antisimmetrica dei legami CH viene comunque sempre attivata, ad eccezione della propagazione da posizione distorta lungo il modo a forbice dell'angolo HCH ( $\tilde{Q}_3$ ), in quanto caratterizzata da una variazione del valore iniziale della distanza CH pressoché nulla. In Tabella 4.2.1 sono quindi riportati, in ordine decrescente di energia, i valori delle frequenze delle oscillazioni dei gradi di libertà caratteristici attivate durante le propagazioni da posizioni distorte tramite la corrispondente coordinata normale, e.g. la frequenza di oscillazione del legame CO nella propagazione da posizione distorta tramite vettore  $Q_2$ , frequenza di oscillazione dell'angolo fuori dal piano nella propagazione da posizione distorta tramite vettore  $Q_4$ , ecc., assieme ad alcuni valori teorici e sperimentali di riferimento.

**Frequenze normali attivate durante le propagazioni dello stato fondamentale da posizioni distorte**

Modo di vibrazione	TDDFT <sup>a</sup> [ $cm^{-1}$ ]	MR-CISD <sup>e</sup> [ $cm^{-1}$ ]	DFT <sup>c</sup> [ $cm^{-1}$ ]	Sperimentale <sup>d</sup> [ $cm^{-1}$ ]
Stretch antisimmetrico CH	2755	3102	2471	2843
Stretch simmetrico CH	2715	3024	2494	2783
Stretch simmetrico CO	1795	1778	1632	1746
Bending simmetrico HCH	1480	1564	1322	1500
Rocking antisimmetrico CH <sub>2</sub>	1210	1285	1057	1249
Antisimmetrico fuori dal piano	1150	1212	1069	1167

Tabella 4.2: Frequenze di oscillazione dei modi normali per lo stato fondamentale della formaldeide (a) Frequenze delle oscillazioni dei gradi di libertà caratteristici attivate durante le propagazioni temporali da posizioni distorte lungo le coordinate normali corrispondenti. TDDFT-Ehrenfest, questo lavoro (b) Da ottimizzazione geometrica [Dallos et al., 2001] (c) DFT-CarParrinello [Lupieri et al., 2010] (d) [Clouthier and Ramsay, 1983]

Per quanto riguarda le propagazioni dello stato fondamentale elettronico, è stato quindi possibile attivare i modi di oscillazione caratteristici utilizzando le configurazioni iniziali distorte leggermente tramite i corrispondenti vettori normali della molecola.

## 4.2.2 Confronto fra il potenziale elettronico per i nuclei nel tempo con le superfici di energia potenziale di Born-Oppenheimer

Per sistemi isolati, l'energia totale è un integrale del moto. Per un sistema accoppiato di Kohn-Sham/nuclei, questa si può scrivere come somma dei contributi

$$E_{tot} = T_n(t) + T_{KS}(t) + E_H(t) + E_{xc}(t) + E_{ne}(t) + E_{nn}(t)$$

dove i primi due termini sono rispettivamente le energie cinetiche dei nuclei e del sistema di Kohn-Sham,  $E_H$  ed  $E_{xc}$  sono rispettivamente l'energia di Hartree e l'energia di scambio e correlazione e gli ultimi due termini sono l'energia di attrazione nuclei-elettroni e l'energia di repulsione nuclei-nuclei. Il confronto fra la differenza d'energia totale e l'energia cinetica dei nuclei  $E_{tot} - T_n(t)$  con le superfici di energia potenziale per lo stato fondamentale lungo i modi normali, ottenute nella Sezione 3.4.2, permette di visualizzare in maniera efficace quanto il sistema si mantenga vicino alla superficie di Born-Oppenheimer durante le propagazioni. In Figura 4.1 è possibile osservare i tagli di  $E_{tot} - T_n(t)$  lungo i gradi di libertà caratteristici durante le propagazioni da posizioni distorte, confrontati con le rispettive superfici di energia potenziale per lo stato fondamentale lungo le coordinate normali calcolate precedentemente.

Va notato che le superfici di energia potenziale ottenute nell'ambito dell'approssimazione di Born-Oppenheimer sono relative ad un moto caratterizzato dall'attivazione esclusiva di un *singolo* modo normale, mentre nelle propagazioni temporali da posizioni distorte la molecola può muoversi liberamente attorno ai valori di equilibrio per ogni grado di libertà, angolare o di legame, con l'eventualità che si attivino più oscillazioni sovrapposte, come abbiamo visto. Non stupisce allora che dal punto di vista energetico i sistemi che rimangono più vicini alla superficie di Born-Oppenheimer, siano quelli in cui sono state attivate principalmente le oscillazioni dei legami, ovvero  $\tilde{Q}_1$ ,  $\tilde{Q}_2$  e  $\tilde{Q}_5$ . Gran parte delle variazioni di energia della molecola avvengono contestualmente alle variazioni della distanza fra carbonio e ossigeno, dove del resto è concentrata gran parte della densità elettronica. Quindi nelle distorsioni angolari  $\tilde{Q}_3$ ,  $\tilde{Q}_4$  e  $\tilde{Q}_6$ , vengono attivate sì in maniera preponderante le oscillazioni dei rispettivi angoli caratteristici, ma la variazione della distanza CO è significativa e, assieme all'attivazione sempre presente delle oscillazioni dei legami CH, tende ad allontanare maggiormente il sistema dalla superficie di Born-Oppenheimer corrispondente al moto lungo il singolo modo normale angolare.

Superfici potenziali di stato fondamentale lungo i modi normali e rispettivi tagli di  $E_{tot} - T_n(t)$

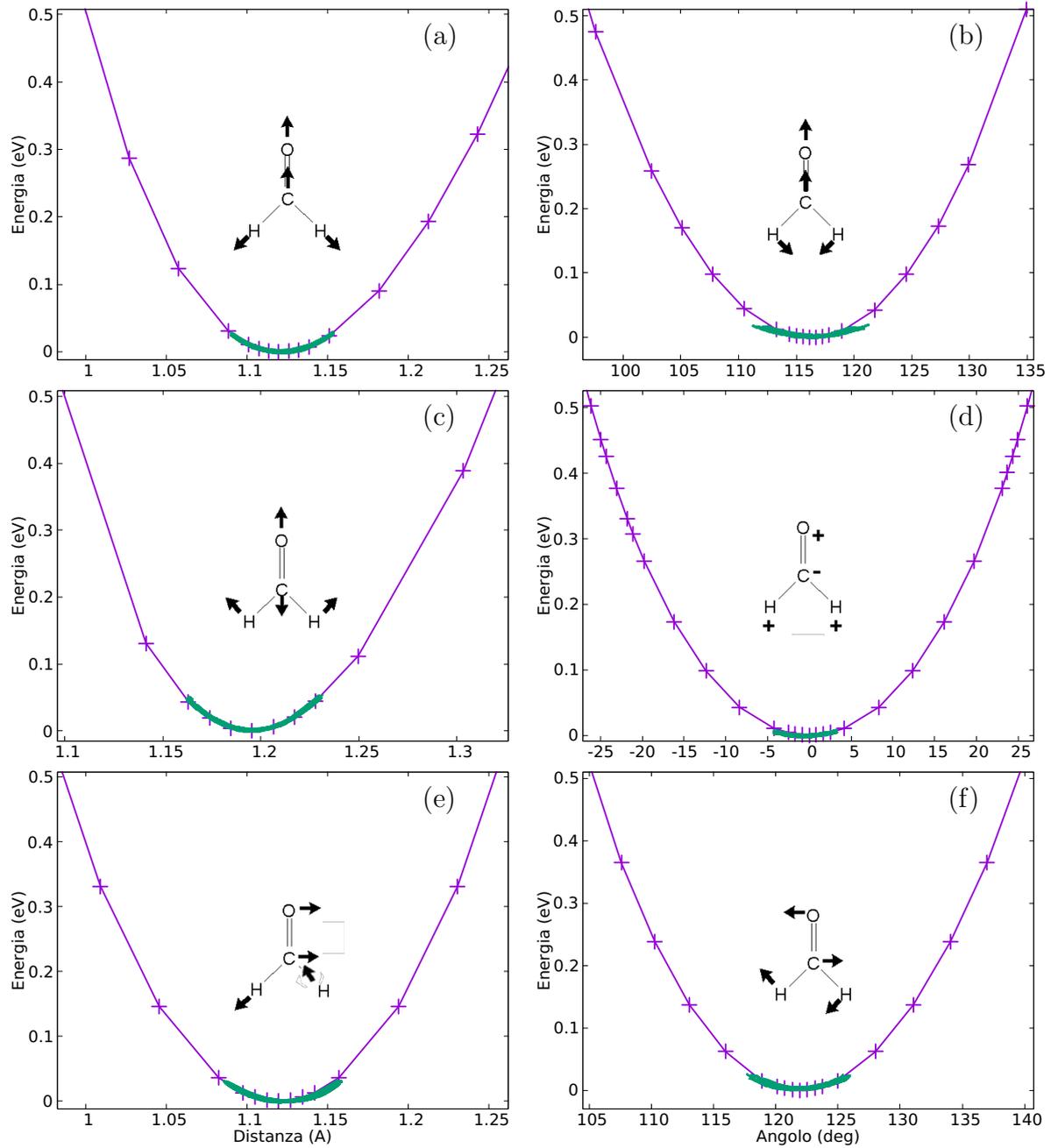


Figura 4.1: Porzioni di superfici di energia potenziale di stato fondamentale lungo i modi normali (linee magenta con punti), confrontate con i valori nel tempo di  $E_{tot} - T_n(t)$  durante le propagazioni dello stato fondamentale da posizioni distorte lungo i vettori delle rispettive coordinate normali (linee continue verdi). (a) coordinata di stretching simmetrico dei legami CH ( $Q_1$ ) (b) coordinata di bending simmetrico dell'angolo HCH ( $Q_3$ ) (c) coordinata di stretching simmetrico del legame CO ( $Q_2$ ) (d) coordinata di bending antisimmetrico fuori dal piano ( $Q_4$ ) (e) coordinata di stretching antisimmetrico dei legami CH ( $Q_5$ ) (f) coordinata di rocking antisimmetrico del gruppo CH<sub>2</sub> ( $Q_6$ )

### 4.2.3 Eccitazione del modo antisimmetrico dei legami CH

In Figura 4.2 è possibile osservare l'andamento nel tempo dei legami molecolari per la propagazione dello stato fondamentale elettronico in partenza da una posizione ottenuta distorcendo la molecola tramite il vettore di spostamento relativo al modo normale di oscillazione antisimmetrica dei legami CH ( $\tilde{Q}_5$ ).

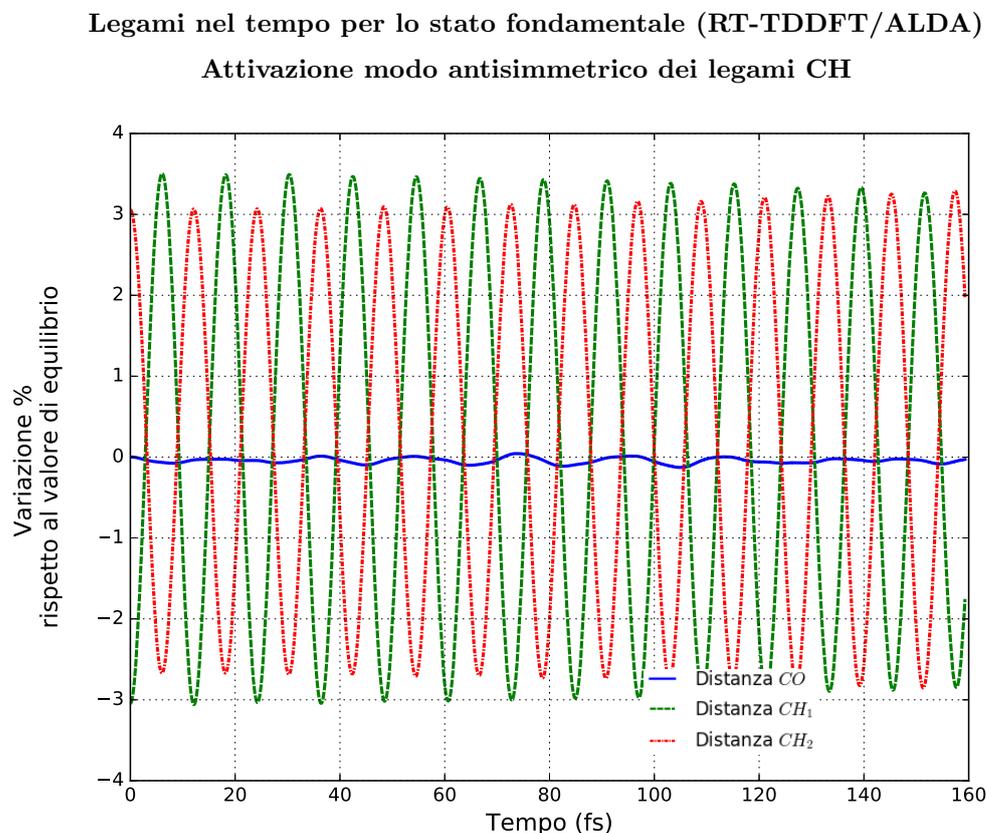


Figura 4.2: Variazione nel tempo dei legami rispetto al valore di equilibrio di stato fondamentale, configurazione iniziale antisimmetrica dei legami CH ( $\tilde{Q}_5$ ) (RT-TDDFT/ALDA). In linea blu continua è riportato il legame CO. In linea verde tratteggiata e linea rossa tratto-puntata, rispettivamente legame CH<sub>1</sub> e CH<sub>2</sub>

Come si può notare in Figura 4.2, la variazione percentuale dei due legami CH è sì uguale in valore assoluto, ma data l'asimmetria del potenziale elettrostatico rispetto ad allontanamento/avvicinamento dalla posizione di equilibrio, i due legami si trovano a due energie diverse rispetto al valore di minimo. L'idrogeno contratto quindi si troverà a sentire una repulsione più intensa rispetto all'attrazione percepita dall'idrogeno allontanato e il suo legame si troverà ad arrivare, all'altro estremo del moto oscillatorio, a valori di poco superiori rispetto al valore iniziale del 3%. Viceversa l'idrogeno allontanato si troverà ad arrivare ad un allungamento massimo di poco inferiore al 3%. Questo andamento si risconterà per ogni configurazione nucleare iniziale di carattere antisimmetrico rispetto al piano  $zy$  per legami e angoli. La variazione del legame CO è irrisoria.

**Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato fondamentale**  
**Attivazione modo antisimmetrico dei legami CH**

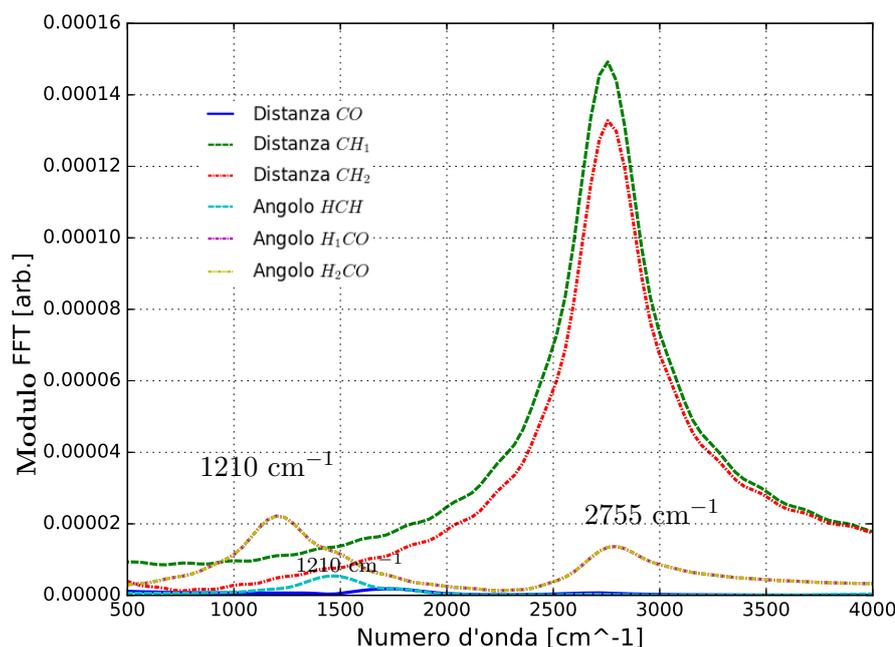


Figura 4.3: Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato fondamentale, distorsione antisimmetrica dei legami CH ( $\tilde{Q}_5$ ). In linea tratteggiata verde e tratto-puntata rossa rispettivamente i legami CH<sub>1</sub> e CH<sub>2</sub>. In linee tratto-puntate magenta e giallo (sovrapposte) rispettivamente gli angoli H<sub>1</sub>CO e H<sub>2</sub>CO

In Figura 4.3 è riportata l'analisi di Fourier per angoli e legami per la distorsione  $\tilde{Q}_5$ . Come è possibile osservare, il moto è dominato dall'oscillazione dei legami CH ad una frequenza di  $2755 \text{ cm}^{-1}$  compatibile con la frequenza fondamentale del modo normale di oscillazione antisimmetrica dei legami CH nota in letteratura. Questa componente si ritrova anche in minima parte nell'oscillazione degli angoli HCO, come ragionevole che sia, essendo la configurazione iniziale leggermente antisimmetrica anche rispetto a quegli angoli e attivandone la loro oscillazione caratteristica a  $1210 \text{ cm}^{-1}$ . È possibile quindi dire che la distorsione iniziale tramite vettore di spostamento  $Q_5$  va ad *attivare* in maniera preponderante il modo normale di oscillazione antisimmetrica dei legami CH e in minima parte il modo di oscillazione antisimmetrica degli angoli HCO. Minime oscillazioni dell'angolo HCH e del legame CO sono presenti, mentre la planarità della molecola rimanere invariata durante tutta la propagazione.

#### 4.2.4 Eccitazione del modo simmetrico del legame CO

Nelle Figure 4.4 e 4.5 è mostrato rispettivamente l'andamento nel tempo di legami e angoli molecolari per la propagazione da posizione distorta lungo  $\tilde{Q}_2$ , ovvero dalla distorsione simmetrica del legame CO. L'attivazione dominante è quella dello stretching del legame CO, che si osserva come componente in tutti i gradi di libertà. Come è facile notare in figura 4.5, l'angolo HCH parte da una distorsione del 2% rispetto al suo valore di equilibrio di stato fondamentale. Questo è dovuto al fatto che i modi normali sono costruiti in modo tale da mantenere il centro di massa oscillante attorno ad una

posizione fissa. Per mantenere il centro di massa durante lo stretching del legame CO, si dovrà aprire l'angolo  $\widehat{HCH}$  per accogliere il carbonio che, essendo elemento più leggero dell'ossigeno, subisce lo spostamento maggiore dalla sua posizione iniziale.

Dall'analisi di Fourier (Figura 4.6) è possibile osservare l'attivazione preponderante del modo  $Q_2$  alla frequenza caratteristica di  $1795\text{ cm}^{-1}$ , visibile anche nell'oscillazione degli angoli  $\widehat{HCH}$  e  $\widehat{HCO}$  e debolmente nei legami CH. Vi è anche una minima attivazione dell'oscillazione  $Q_1$  simmetrica dei legami CH alla frequenza caratteristica  $2715\text{ cm}^{-1}$ . Dalla stessa analisi non emerge in maniera chiara la componente sinusoidale caratteristica del bending  $\widehat{HCH}$  ( $Q_3$ ) a circa  $1500\text{ cm}^{-1}$ , ma l'oscillazione dell'angolo  $\widehat{HCH}$  e degli angoli  $\widehat{HCO}$  mostra una modulazione (battimenti) di circa  $300\text{ cm}^{-1}$ , corrispondente proprio alla differenza tipica fra  $\omega_2$  e  $\omega_3$ . Plausibilmente aumentando la durata della propagazione, dovrebbe essere possibile risolvere questi due picchi.

La configurazione iniziale  $\tilde{Q}_2$  porta quindi ad attivare lo stretching simmetrico del legame CO e in minima parte lo stretching simmetrico dei legami CH.

**Legami nel tempo dello stato fondamentale (RT-TDDFT/ALDA)**  
**Attivazione modo simmetrico del legame CO**

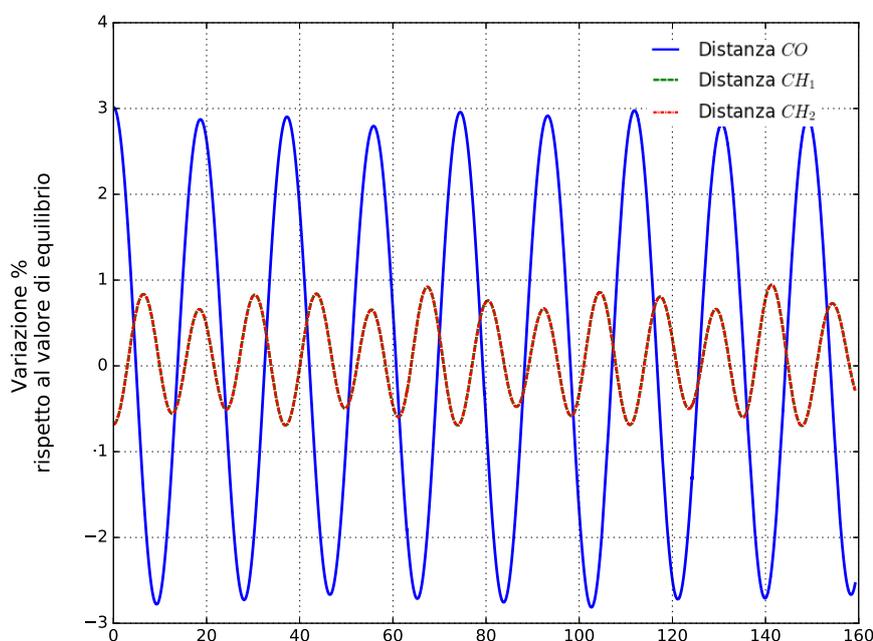


Figura 4.4: Legami nel tempo, distorsione iniziale tramite modo di stretching simmetrico del legame CO ( $\tilde{Q}_2$ ) (TR-TDDFT/ALDA). Linea continua blu, legame CO. Linee tratto-puntate verdi e rosse (sovrapposte), legami CH.

Angoli nel tempo dello stato fondamentale (RT-TDDFT/ALDA)  
Attivazione modo simmetrico del legame CO

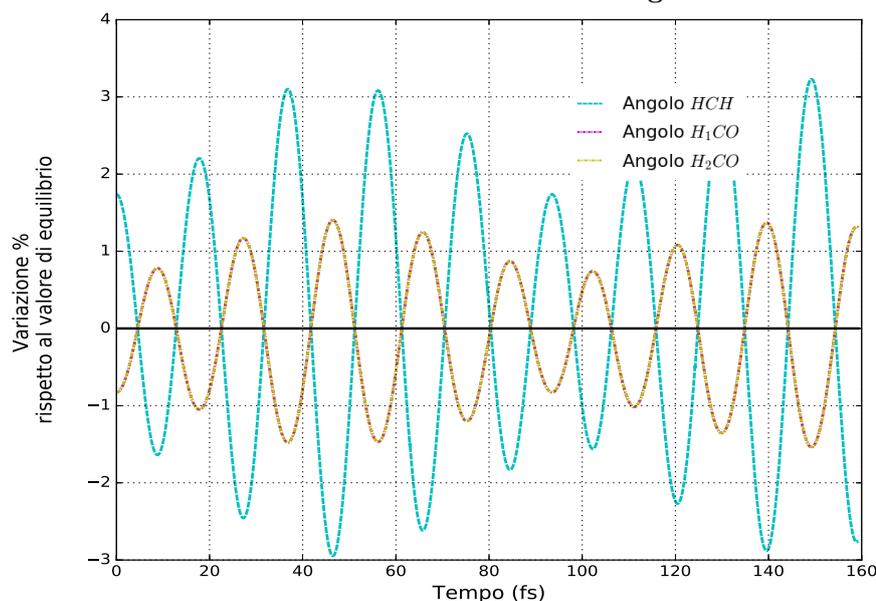


Figura 4.5: Angoli nel tempo (TR-TDDFT/ALDA), distorsione iniziale tramite modo di stretching simmetrico del legame CO ( $\hat{Q}_2$ ). La linea tratteggiata ciano corrisponde all'angolo  $\hat{HCH}$  e le linee tratto-puntate giallo e magenta (sovrapposte) corrispondono agli angoli  $\hat{HCO}$ . Si osserva la stessa frequenza di oscillazione del legame CO, vedi figura 4.6.

Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato fondamentale

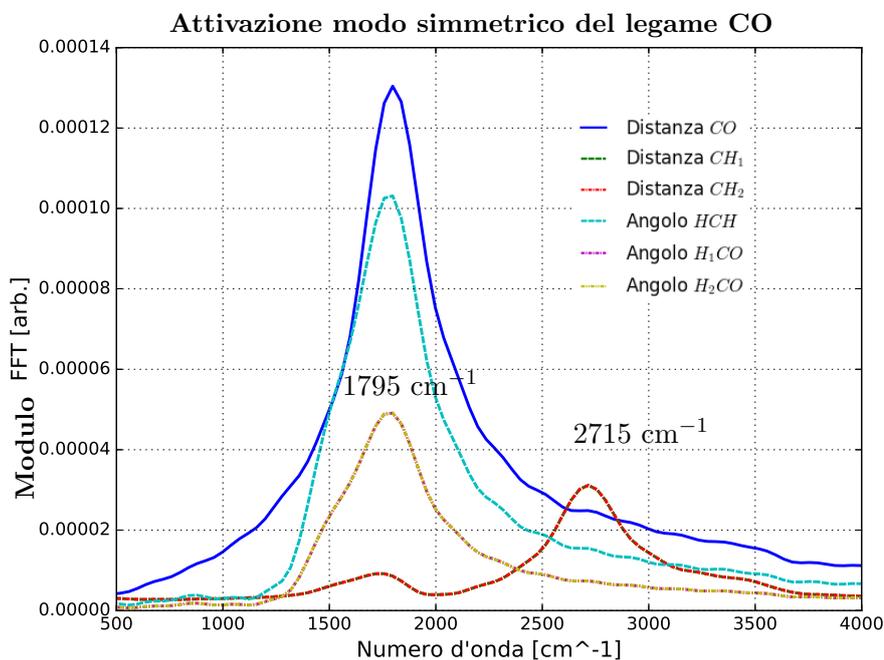


Figura 4.6: Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato fondamentale, distorsione simmetrica del legame CO ( $\hat{Q}_2$ ). In linea tratteggiata verde e tratto-puntata rossa rispettivamente i legami  $CH_1$  e  $CH_2$ . In linee tratto-puntate magenta e giallo (sovrapposte) rispettivamente gli angoli  $H_1CO$  e  $H_2CO$ .

## 4.2.5 Eccitazione del modo antisimmetrico degli angoli $\widehat{HCO}$

In figura 4.7 è possibile osservare l'andamento degli angoli molecolari durante la propagazione da posizione distorta  $\tilde{Q}_6$ , ovvero la coordinata normale di oscillazione antisimmetrica degli angoli  $\widehat{HCO}$  (o "rocking HCO o del gruppo  $\text{CH}_2$ ").

Dall'analisi di Fourier risulta effettivamente attivata in maniera preponderante l'oscillazione degli angoli  $\widehat{HCO}$  alla frequenza caratteristica di  $1210 \text{ cm}^{-1}$  ma con un'attivazione, seppur minima, del modo antisimmetrico dei legami CH  $Q_5$  a  $2755 \text{ cm}^{-1}$  e del modo a forbice simmetrico dell'angolo  $\widehat{HCH}$   $Q_3$  a  $1480 \text{ cm}^{-1}$ . Questa combinazione di modi porta l'oscillazione degli angoli HCO ad avvenire non attorno al valore di equilibrio dello stato fondamentale, ma ad un valore contratto di circa lo 0.7%, com'è facile vedere in Fig. 4.7. L'angolo  $\widehat{HCH}$  rimane invece oscillante attorno al valore di equilibrio di stato fondamentale di 116 gradi.

Angoli nel tempo per lo stato fondamentale (RT-TDDFT/ALDA)

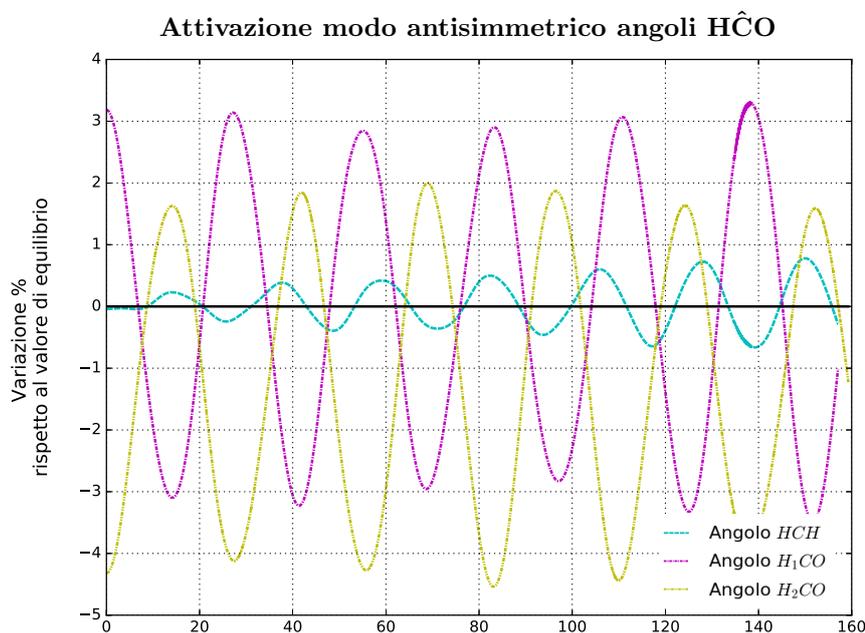


Figura 4.7: Angoli nel tempo, distorsione iniziale tramite modo di oscillazione antisimmetrica degli angoli  $\widehat{HCO}$  ( $Q_6$ ) (TR-TDDFT/ALDA). Linea tratteggiata ciano corrisponde all'angolo  $\widehat{HCH}$  e le linee tratto-puntate giallo e magenta corrispondono agli angoli HCO. In nero l'angolo fuori dal piano (nullo)

Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato fondamentale  
Attivazione modo antisimmetrico angoli  $\widehat{H\hat{C}O}$

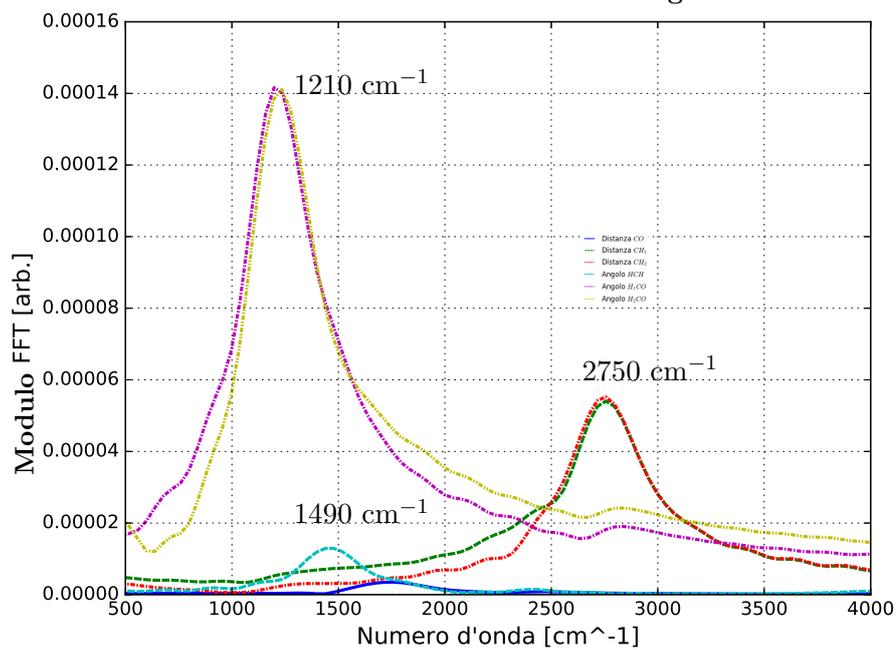


Figura 4.8: Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato fondamentale, distorsione antisimmetrica degli angoli  $\widehat{H\hat{C}O}$  ( $Q_6$ ). In linea tratteggiata verde e tratto-puntata rossa rispettivamente i legami  $CH_1$  e  $CH_2$ . In linee tratto-puntate magenta e giallo rispettivamente gli angoli  $H_1CO$  e  $H_2CO$ . In linea tratteggiata ciano, l'angolo  $H\hat{C}H$ . È possibile osservare una attivazione secondaria dello stretching antisimmetrico dei legami  $CH$  ( $Q_5$ ).

## Autovalori degli orbitali di Kohn-Sham

In Figura 4.9 sono riportati, per la configurazione distorta  $\tilde{Q}_2$ , gli andamenti temporali degli autovalori relativi agli ultimi tre orbitali di Kohn-Sham occupati e del primo orbitale inoccupato, ovvero in ordine decrescente di energia  $\pi^*$  (vuoto),  $n(O)$ ,  $\pi(CO)$  e  $\sigma(CO)$  tutti e tre doppiamente occupati. Identicamente in tutte e sei le propagazioni, non sono stati osservati incroci o degenerazioni.

L'andamento temporale è governato dall'oscillazione della distanza CO. Gli orbitali di legame  $\pi(CO)$  e  $\sigma(CO)$  hanno il loro minimo per valori di minima distanza CO. L'orbitale di non-legame sull'ossigeno  $n(O)$  subisce delle variazioni minime. L'orbitale di antilegame  $\pi^*(CO)$  mostra il comportamento inverso degli orbitali di legame  $\pi(CO)$  e  $\sigma(CO)$ , aumentando la propria energia con il diminuire della distanza CO e diminuendola all'aumentare di essa.

**Autovalori degli orbitali di Kohn-Sham nel tempo (RT-TDDFT/ALDA)**

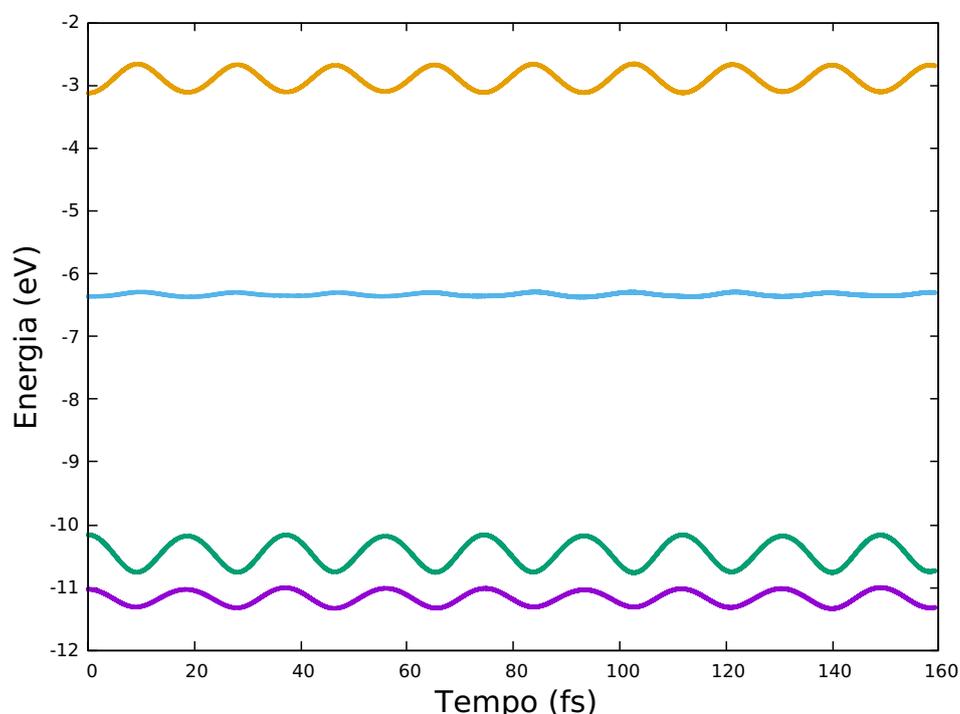


Figura 4.9: Andamento temporale degli autovalori degli ultimi quattro orbitali di Kohn-Sham occupati, propagazione dello stato fondamentale da posizione distorta  $Q_2$  (RT-TDDFT/ALDA). In giallo l'orbitale  $\pi^*(CO)$ , in ciano  $n(O)$ , in verde  $\pi(CO)$  e viola  $\sigma(CO)$

## Conservazione dell'energia totale

L'energia totale (Figura 4.10) risulta mostrare lievi oscillazioni di carattere numerico dell'ordine del centesimo di elettronvolt, in maniera identica per tutte e sei le configurazioni iniziali, che sono risultate essere stabili dal punto di vista della propagazione.

### Conservazione energia totale nel tempo (RT-TDDFT/ALDA)

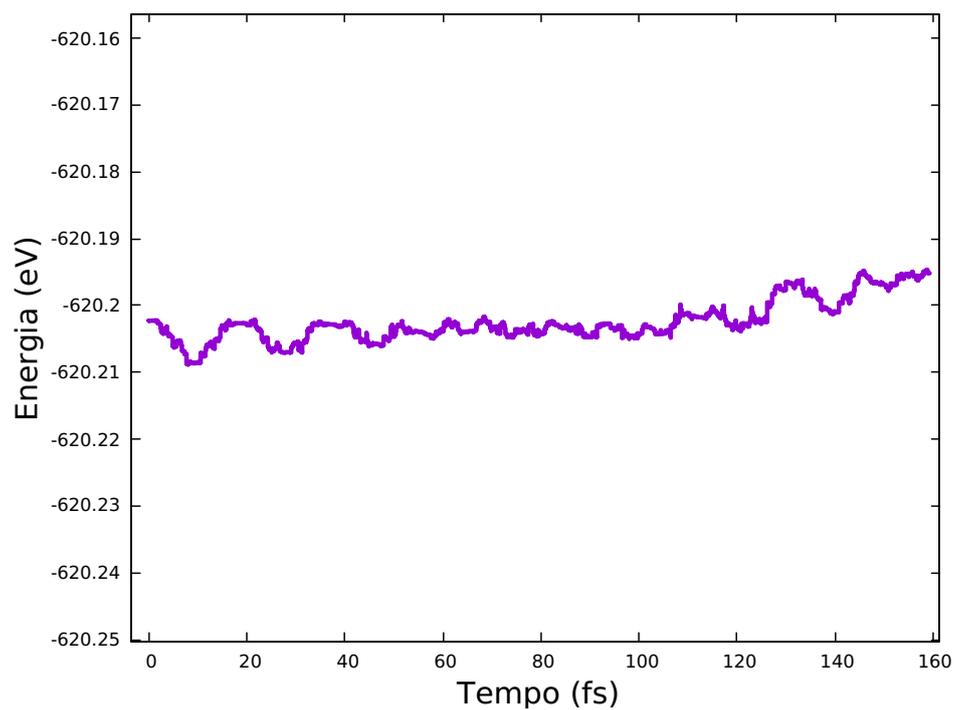


Figura 4.10: Andamento temporale dell'energia totale, propagazione da posizione distorta  $Q_2$  (RT-TDDFT/ALDA). L'energia è conservata entro il decimo di eV in tutte le propagazioni (0.02% dell'energia totale).

## 4.3 Stato eccitato elettronico $^1(n,\pi^*)$

### 4.3.1 Considerazioni generali

In Tabella 4.3.1 sono riportate le frequenze medie delle oscillazioni dei gradi di libertà caratteristici per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$ , la cui nomenclatura rispecchia l'assegnazione tipica delle vibrazioni normali per lo stato fondamentale, nella misura in cui questa nomenclatura risulta efficace nel descrivere il tipo di oscillazione effettivamente in atto nelle varie simulazioni per lo stato eccitato. Ad esempio, nella propagazione da configurazione  $\tilde{Q}_6$  è possibile vedere nell'analisi di Fourier per i legami CH (Fig.4.8) una componente alla frequenza tipica di circa  $2800\text{ cm}^{-1}$ , ma caratterizzarla come antisimmetrica risulta impossibile per via delle estreme anarmonicità e sfasamenti presenti, mentre risulta ben caratterizzata nella propagazione da configurazione  $\tilde{Q}_5$  come si può vedere chiaramente nelle figure 4.12 e Figura 4.13.

In questo contesto, non risultano esserci differenze sostanziali fra le sei configurazioni planari. Le configurazioni  $\tilde{Q}_0, \tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2$  e  $\tilde{Q}_3$  in quanto completamente simmetriche attiveranno oscillazioni completamente simmetriche, così come  $\tilde{Q}_5$  e  $\tilde{Q}_6$  attiveranno oscillazioni antisimmetriche per legami CH e angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$ , rispettivamente. In ogni caso a dominare energeticamente è lo stretching del legame CO. Il fatto che lo stretching CO comporti sempre un'apertura dell'angolo  $\hat{H}\hat{C}\hat{H}$  nella fase del moto di allontanamento di carbonio e ossigeno fa sì che si ritrovi in ogni propagazione una componente legata all'attivazione del bending simmetrico  $\hat{H}\hat{C}\hat{H}$ , alla frequenza di oscillazione caratteristica di  $1140\text{ cm}^{-1}$ , in buon accordo con i valori teorici e sperimentali sulle frequenze fondamentali. Nelle configurazioni iniziali simmetriche risulta sempre attivata l'oscillazione simmetrica dei legami CH.

Vibrazioni attivate per angoli e legami nello stato  $^1(n,\pi^*)$  da posizioni distorte

Modo di vibrazione	TDDFT <sup>a</sup> [ $cm^{-1}$ ]	CASSCF <sup>b</sup> [ $cm^{-1}$ ]	Sperimentale <sup>c</sup> [ $cm^{-1}$ ]
Stretch antisimmetrico CH	2835	3020	2968
Stretch simmetrico CH	2810	2916	2847
Stretch simmetrico CO	1460	1145	1173
Bending simmetrico HCH	1140	1351	1290
Rocking antisimmetrico CH <sub>2</sub>	720	738	- <sup>d</sup>
Antisimmetrico fuori dal piano	520	961	904

Tabella 4.3: (a) Frequenze di oscillazione dei gradi di libertà caratteristici attivate durante le propagazioni temporali per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$ , questo lavoro (b) Ottimizzazione geometrica [Lin et al., 2010] (c) Altamente anarmonico (d) [Strickler and Barnhart, 1982]

I valori medi di oscillazione di angoli e legami per le propagazioni planari e non planari sono riportati in Tabella 4.4. Il valor medio di oscillazione non corrisponde necessariamente a un minimo di un potenziale e il confronto con i valori di ottimizzazione geometrica e sperimentali va preso con una certa cautela. Infatti i valori dei parametri geometrici teorici riportati in letteratura sono ottenuti in un contesto quasi-statico in cui i gradi di libertà vengono ottimizzati singolarmente per un determinato stato elettronico, mentre in queste propagazioni si segue la dinamica in tempo reale, dove i gradi di libertà angolari e di legame sono liberi di adattarsi e influenzarsi a vicenda: la struttura

piramidale stringe gli angoli  $\widehat{HCH}$  e  $\widehat{HCO}$ , motivo per il quale il loro valore medio di oscillazione risulta piuttosto diverso rispetto alle propagazioni planari e ai valori teorici di minimo.

Valori medi di oscillazione di angoli e legami nel tempo per lo stato  $^1(n,\pi^*)$

Grado di libertà	Piramidale <sup>a</sup>	Planare <sup>b</sup>	CASSCF <sup>c</sup>	Sperimentale <sup>d</sup>
$R_{CH}$ (Å)	1.14	1.11	1.108	1.098
$R_{CO}$ (Å)	1.26	1.26	1.350	1.323
$\widehat{HCH}$ (deg)	104	116	117.8	118.4
$\widehat{HCO}$ (deg)	116	121	114.4	115.1
AFP <sup>e</sup> (deg)	34	0	36.8	34

Tabella 4.4: Valori medi di oscillazione per angoli e legami nello stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  propagato da configurazione distorta fuori dal piano  $Q_4$  (a) e per le 6 configurazioni planari (b), tramite RT-TDDFT, questo lavoro. (c) Valori teorici di minimo per da ottimizzazioni geometrica [Lin et al., 2010] (d) [Clouthier and Ramsay, 1983] (e) Oscillazione dell'angolo fuori dal piano fortemente anarmonica.

### 4.3.2 Attivazione stretching del legame CO

Abbiamo visto che la propagazione temporale della densità di stato fondamentale da posizioni distorte tramite i vettori spostamento dei modi normali porta ad attivare in maniera dominante le oscillazioni dei corrispondenti gradi di libertà, e.g. distorcere lungo la coordinata normale di bending simmetrico dell'angolo  $\widehat{HCH}$   $Q_3$ , attiva principalmente il modo di oscillazione simmetrico  $\widehat{HCH}$  e così via. La faccenda per la propagazione delle densità di stato eccito  $^1(n,\pi^*)$  (e in modo ancor più preponderante per la propagazione di  $^1(\pi,\pi^*)$  come vedremo in seguito), risulta differente: la promozione di un elettrone di valenza all'orbitale di antilegame  $b_1\pi^*(CO)$  comporta in ogni caso un rilassamento del legame fra carbonio e ossigeno e la ricerca del nuovo minimo per questo grado di libertà sarà il carattere dominante nella dinamica molecolare, indipendentemente dalle condizioni iniziali.

In figura 4.11 è possibile osservare l'andamento dei legami molecolari nel tempo per le propagazione da posizioni nucleari distorte lungo  $Q_2$ , ovvero dalla configurazione distorta (rispetto alla geometria di equilibrio di stato fondamentale) tramite stretching simmetrico del legame CO.

Legami nel tempo per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)  
Stretching del legame CO

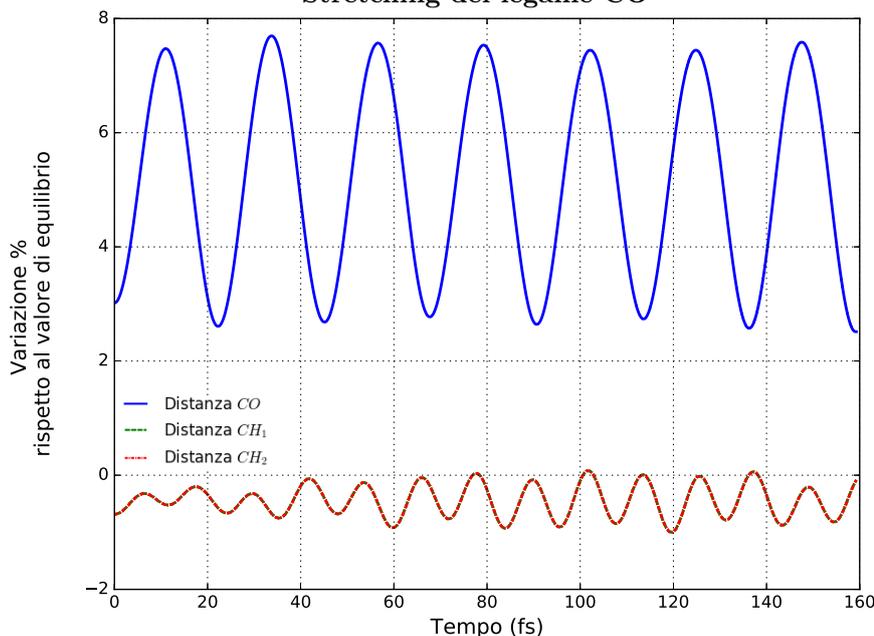


Figura 4.11: Legami nel tempo dello stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$ . Posizioni iniziali distorte tramite modo di stretching del legame CO  $\tilde{Q}_2$  (RT-TDDFT/ALDA). Linea continua blu, legame CO. Linee tratto-puntate verdi e rosse, legami CH (sovrapposte).

La ricerca del minimo per la distanza CO domina la dinamica della molecola, dove questo valore si attesta a circa  $1.26\text{\AA}$ , un valore del 5.6% maggiore rispetto al valore di equilibrio per lo stato fondamentale. Questo andamento si riscontra identico in tutte e sette le configurazioni iniziali.

Abbiamo visto che lo stretching normale del legame CO è tale per cui il carbonio entra fra i due atomi di idrogeno, accorciando leggermente la lunghezza del legame CH e soprattutto aprendo l'angolo  $\hat{HCH}$ , dove l'attivazione della cui frequenza caratteristica a  $1110\text{ cm}^{-1}$  sarà presente come componente in tutte le propagazioni.

### 4.3.3 Eccitazione del modo antisimmetrico dei legami CH

Il valore medio di oscillazione dei legami CH nello stato  $^1(n,\pi^*)$  risulta generalmente contratto dello 0.5% in tutte le propagazioni. Ricordando che la configurazione iniziale antisimmetrica  $\tilde{Q}_5$  ha delle lunghezze dei legame CH contratte e allungate del 3% rispetto allo stato fondamentale, non stupisce che permetta di attivare nuovamente l'oscillazione antisimmetrica dei legami CH. In Figura 4.12 è possibile vedere chiaramente l'attivazione di questo modo antisimmetrico. Dall'analisi di Fourier in figura 4.3 è possibile osservare la consueta dominazione dell'oscillazione del legame CO a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , l'attivazione dell'oscillazione dell'angolo  $\hat{HCH}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  e l'attivazione del modo antisimmetrico dei legami CH ad una frequenza di  $2835\text{ cm}^{-1}$ .

Sempre in figura 4.3 è possibile vedere anche una piccola componente dell'oscillazione antisimmetrica degli angoli  $\hat{HCO}$   $Q_6$  a  $720\text{ cm}^{-1}$  che, come vedremo successivamente, risulterà attivabile esplicitamente tramite la propagazione da configurazione iniziale  $\tilde{Q}_6$ .

Legami nel tempo per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)  
 Attivazione del modo antisimmetrico dei legami CH

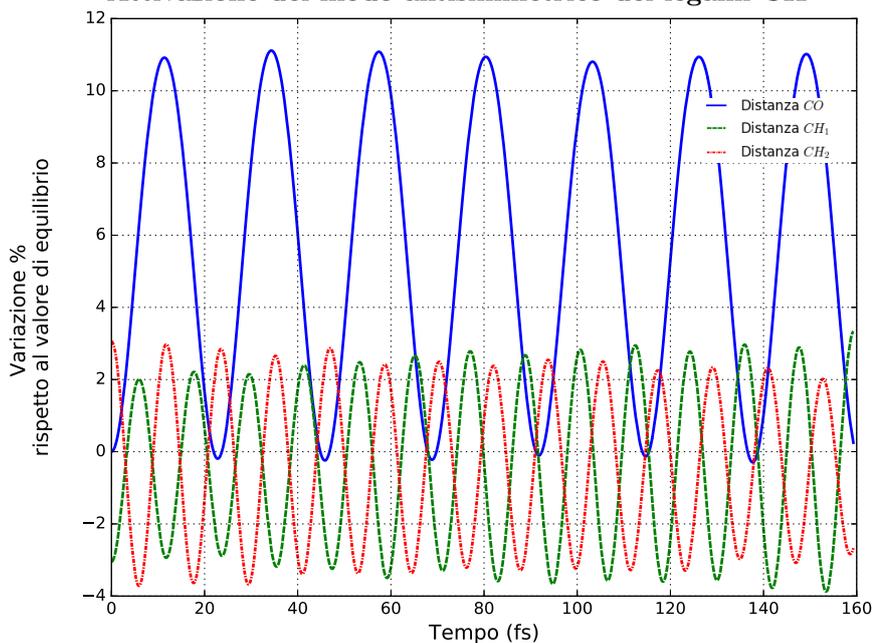


Figura 4.12: Distanze di legame nel tempo per lo stato  $^1(n,\pi^*)$ . Attivazione dello stretching antisimmetrico dei legami CH ( $Q_5$ ) (RT-TDDFT/ALDA). In linea blu continua il legame CO. Linea verde tratteggiata e rossa tratto-puntate i legami CH.

Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$   
 Attivazione modo antisimmetrico dei legami CH

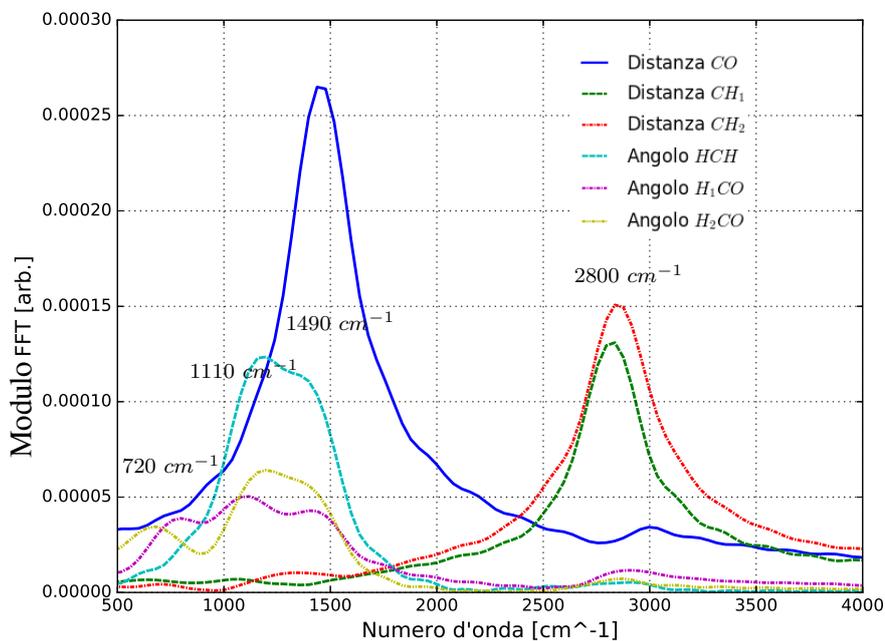


Figura 4.13: Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato eccitato ( $n,\pi^*$ ). Configurazioni iniziali planari antisimmetriche di stretching dei legami CH  $Q_5$  (a). In linea blu continua, legame CO. In linea tratteggiata verde e tratto-puntata rossa rispettivamente i legami  $CH_1$  e  $CH_2$ . In linee tratto-puntate magenta e giallo rispettivamente gli angoli  $H_1CO$  e  $H_2CO$ . In linea tratteggiata ciano, l'angolo HCH.

### 4.3.4 Eccitazione del modo antisimmetrico degli angoli $\widehat{\text{HCO}}$

Come è possibile vedere in Figura 4.14, la configurazione  $\tilde{Q}_6$ , allontanando dal minimo lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  entrambi gli angoli  $\widehat{\text{HCO}}$ , porta a sollecitare le oscillazioni proprie di questo grado di libertà. In Figura 4.15 sono mostrate le analisi di Fourier per la propagazioni da questa configurazione distorta. Si vede chiaramente che a dominare è sempre l'oscillazione del legame CO, visibile come componente anche nelle oscillazioni angolari, ma è comunque visibile la comparsa delle frequenze antisimmetriche del rocking del gruppo  $\text{CH}_2$  a  $720\text{ cm}^{-1}$ .

Nell'analisi di Fourier per questa propagazione da configurazione distorta  $\tilde{Q}_6$ , la componente relativa all'oscillazione del legame CO a  $1460\text{ cm}^{-1}$  non è ben risolta nelle componenti secondarie delle oscillazioni dell'angolo  $\widehat{\text{HCH}}$  e dell'angolo  $\text{H}_1\widehat{\text{CO}}$ , dove si confonde con la componente primaria dell'oscillazione  $\widehat{\text{HCH}}$  a  $1140\text{ cm}^{-1}$ , mentre è ben visibile come componente in  $\text{H}_2\widehat{\text{CO}}$ . Questa caratteristica è comune alle due propagazioni da posizioni planari antisimmetriche,  $\tilde{Q}_6$  e  $\tilde{Q}_5$ . Risulta comunque identificabile la componente primaria caratteristica del rocking antisimmetrico degli angoli  $\widehat{\text{HCO}}$  ad una frequenza quasi dimezzata rispetto a quella dello stato fondamentale, sia nella propagazione da configurazione  $\tilde{Q}_6$  che nella propagazione da configurazione  $\tilde{Q}_5$  (Fig. 4.13).

Angoli nel tempo per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)

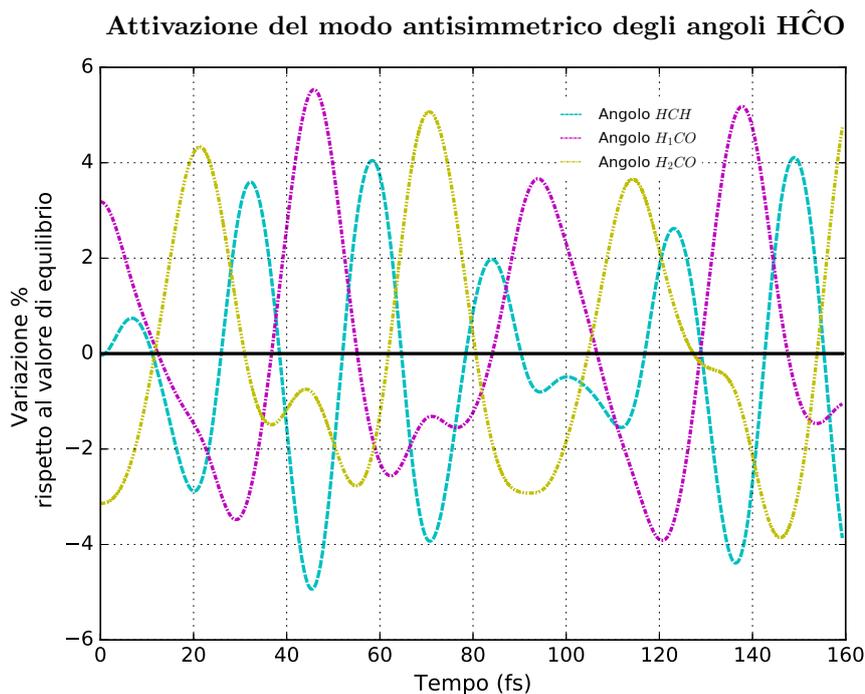


Figura 4.14: Variazione percentuale nel tempo rispetto al valore di minimo di stato fondamentale per gli angoli molecolari nello stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$ . Posizione iniziale distorta tramite modo di oscillazione antisimmetrica degli angoli  $\widehat{\text{HCO}}$  ( $\tilde{Q}_6$ ). La linea tratteggiata ciano corrisponde all'angolo  $\widehat{\text{HCH}}$ , linee tratto-puntate giallo e magenta corrispondono agli angoli  $\widehat{\text{HCO}}$ .

## Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato eccitato $^1(n,\pi^*)$

### Attivazione modo antisimmetrico degli angoli $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$

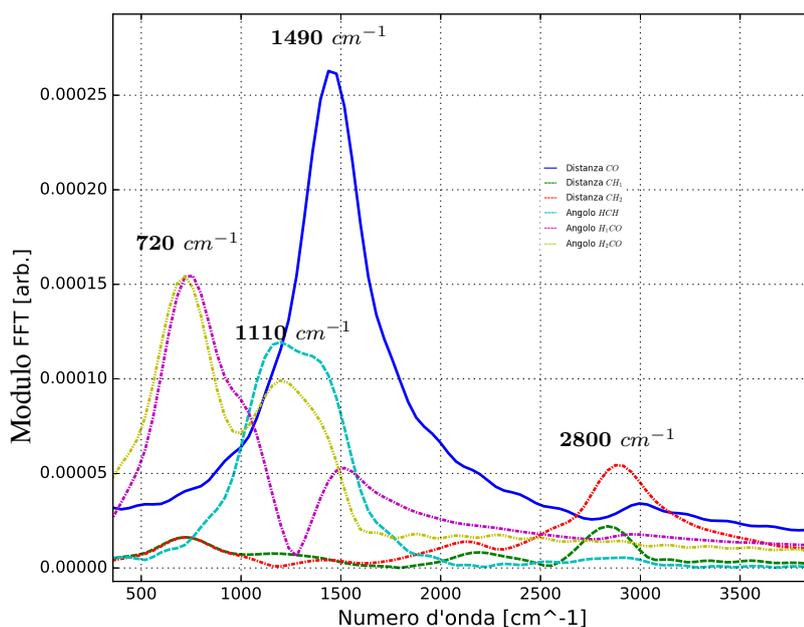


Figura 4.15: Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato eccitato  $(n,\pi^*)$ . Configurazione iniziale planare antisimmetrica di bending degli angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$   $Q_6$ . In linea blu continua, legame CO. In linea tratteggiata verde e tratto-puntata rossa rispettivamente i legami  $CH_1$  e  $CH_2$ . In linee tratto-puntate magenta e giallo rispettivamente gli angoli  $H_1CO$  e  $H_2CO$ . In linea tratteggiata ciano, l'angolo  $\hat{H}\hat{C}\hat{H}$ .

### 4.3.5 Eccitazione del modo fuori dal piano

Sia a livello teorico che sperimentale, lo stato elettronico eccitato  $^1(n,\pi^*)$  risulta avere una geometria di equilibrio piramidale, con un angolo fuori dal piano sperimentalmente assegnato di  $34.0^\circ$  ([Strickler and Barnhart, 1982]) e teoricamente calcolato fra i  $28^\circ$  [Del Bene et al., 1998] e i  $38^\circ$  [Frank et al., 1998]. Nella Sezione 3.4.4, è stata calcolata la superficie di energia potenziale lungo la coordinata normale fuori dal piano  $Q_4$  per questo stato, all'interno dello schema di risposta lineare della TDDFT. La superficie mostra una netta non planarità e l'evidente struttura caratteristica a doppio pozzo simmetrico per questo potenziale, con un minimo situato attorno ai  $25^\circ$  e una barriera di circa  $465\text{cm}^{-1}$  (circa 58 meV), dove la struttura planare risulta quindi essere un punto di equilibrio instabile. Questo fatto risulta essere ampiamente confermato dalle propagazioni temporali. Infatti le sei configurazioni iniziali planari ( $\tilde{Q}_0, \tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \tilde{Q}_3, \tilde{Q}_5, \tilde{Q}_6$ ) sono rimaste tali nel corso delle rispettive propagazioni. In figura 4.16 è mostrato l'andamento nel tempo dell'angolo fuori dal piano durante propagazione da configurazione non planare  $\tilde{Q}_4$ . Si può vedere l'atomo di carbonio partire da una posizione di  $3^\circ$  fuori dal piano e "cadere" nella buca di potenziale dove rimane confinato durante il resto della propagazione, oscillando attorno ad un angolo di circa  $34^\circ$ , in ottimo accordo con i valori sperimentali e teorici. In Appendice C è possibile vedere alcuni fotogrammi del filmato della molecola nel suo moto "bloccato" nella configurazione piramidale.

Angolo fuori dal piano nel tempo per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)  
 Caduta nel potenziale fuori dal piano

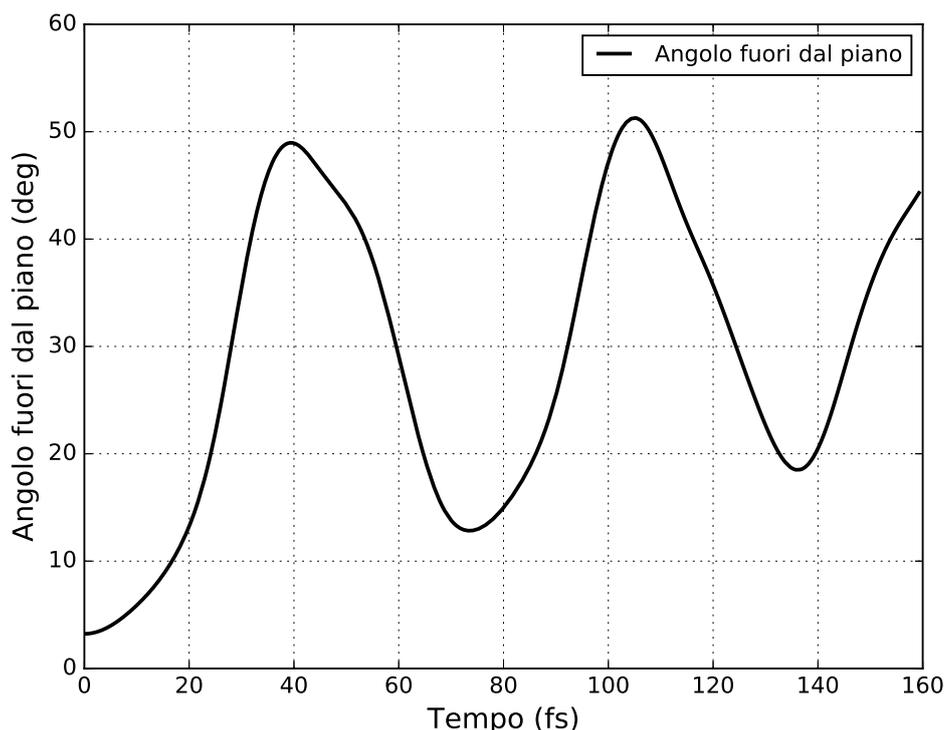


Figura 4.16: Angolo fuori dal piano nel tempo, propagazione da configurazione distorta non planare  $\tilde{Q}_4$  per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA). Risulta evidente la caduta nella buca di potenziale, con un'oscillazione altamente anarmonica attorno al  $34^\circ$ .

In figura 4.18 sono mostrati angoli e legami nel tempo durante la propagazione da configurazione non planare. L'oscillazione del legame CO risulta pressoché invariata attorno ad un valore allungato di circa il 5.6% del suo valore di stato fondamentale come in tutte le altre propagazioni. Ad essere impattati maggiormente dalla nuova struttura piramidale sono gli angoli  $\hat{H}CH$  e  $\hat{H}CO$ , che si trovano ad oscillare attorno a valori contratti rispettivamente del 10% e del 4% e i legami CH, che arrivano ad allungarsi fino al 4%, rispetto ai loro valori di equilibrio di stato fondamentale. L'angolo  $\hat{H}CH$  risulta quindi notevolmente ristretto, arrivando a chiudersi fino a  $81^\circ$ .

In Figura 4.17 è riportata l'analisi di Fourier per la propagazione dello stato  $^1(n,\pi^*)$  da posizione distorta fuori dal piano  $Q_4$ . È possibile osservare la componente di oscillazione fuori dal piano alla frequenza di  $520\text{ cm}^{-1}$  in tutti i gradi di libertà, insieme alla componente fondamentale dell'angolo  $\hat{H}CH$  a circa  $1300\text{ cm}^{-1}$  e la componente fondamentale dell'ossigeno a circa  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

# Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato eccitato $^1(n,\pi^*)$

## Attivazione del modo fuori dal piano

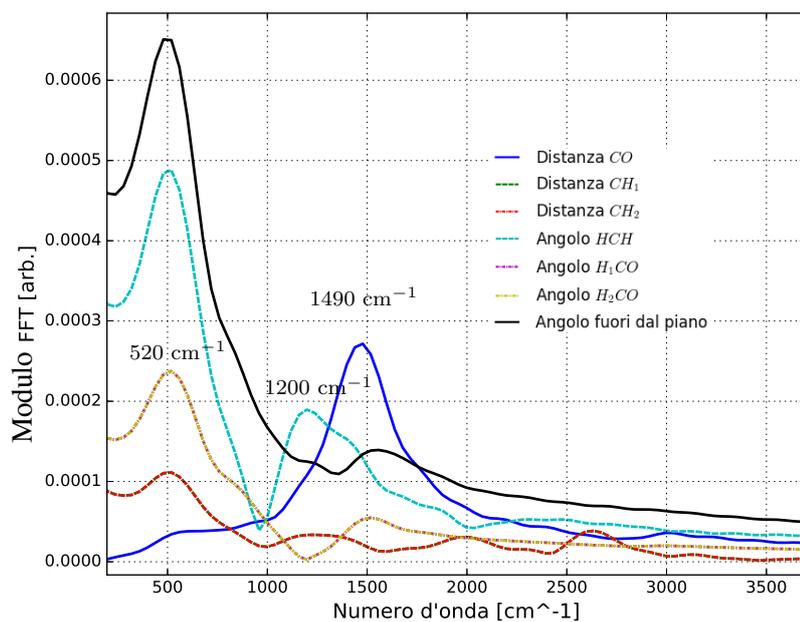


Figura 4.17: Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato eccitato ( $n,\pi^*$ ) da posizione distorta fuori dal piano ( $Q_4$ ). In linea tratteggiata verde e tratto-puntata rossa rispettivamente i legami CH<sub>1</sub> e CH<sub>2</sub>. In linee tratto-puntate magenta e giallo rispettivamente gli angoli H<sub>1</sub>CO e H<sub>2</sub>CO (sovrapposte). In linea tratteggiata ciano, l'angolo HCH.

Angoli e legami nel tempo per lo stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)

Oscillazione nella buca di potenziale fuori dal piano

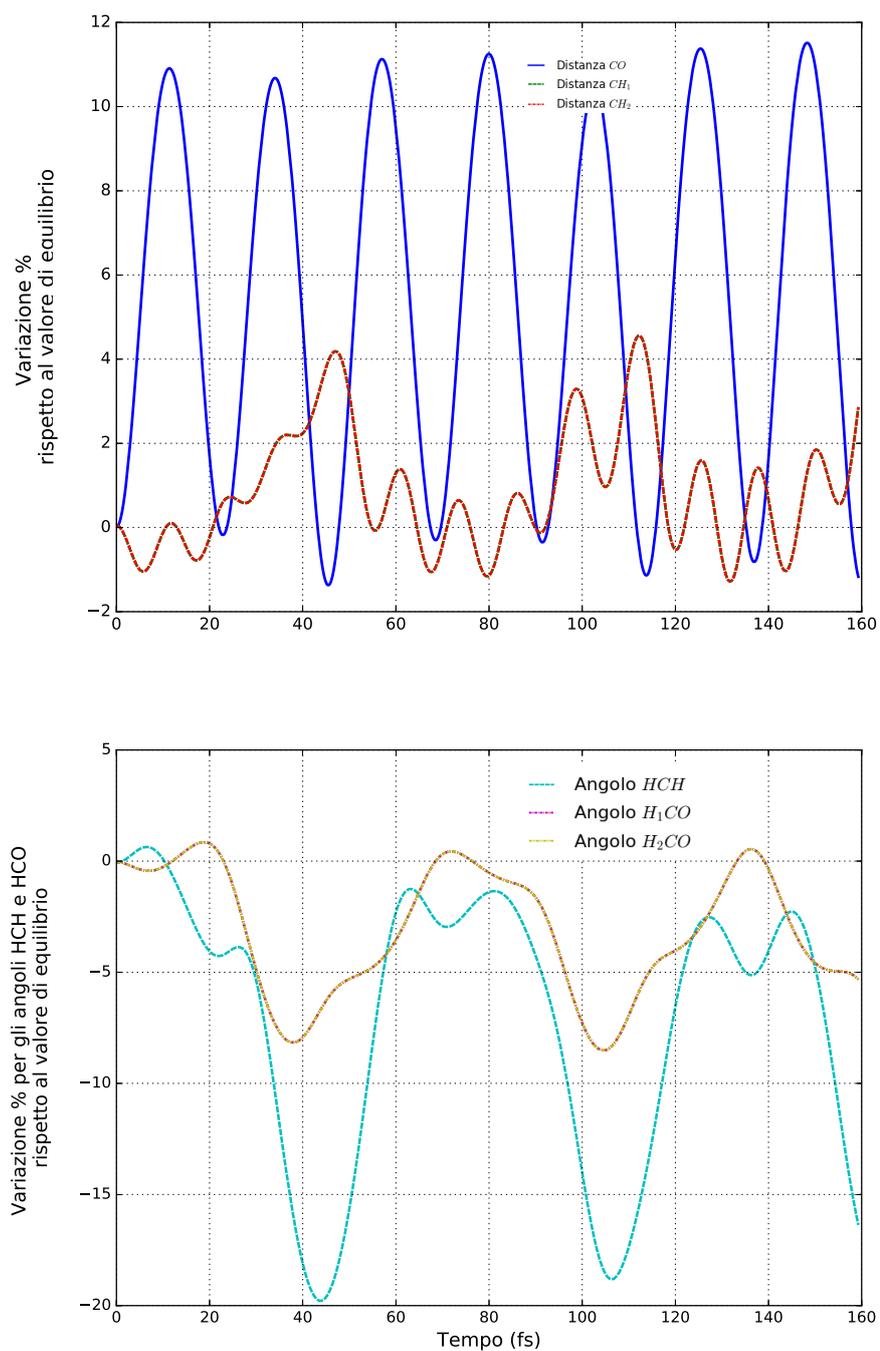


Figura 4.18: Variazione percentuale nel tempo, rispetto al valore di minimo dello stato fondamentale, per legami e angoli nello stato eccitato  $^1(n,\pi^*)$  da configurazione iniziale distorta fuori dal piano ( $Q_4$ ) (RT-TDDFT/ALDA). Linea continua blu, legame CO. Linee tratto-puntate verdi e rosse (sovrapposte), legami CH. La linea tratteggiata ciano corrisponde all'angolo  $H\hat{C}H$  e le linee tratto-puntate giallo e magenta (sovrapposte) corrispondono agli angoli  $H\hat{C}O$ .

## Autovalori degli orbitali di Kohn-Sham

In Figura 4.19 sono riportati, per la configurazione distorta  $Q_4$ , gli andamenti temporali degli autovalori relativi agli ultimi quattro orbitali di Kohn-Sham occupati, ovvero in ordine decrescente di energia  $\pi^*(\text{CO})$  e  $n(\text{O})$  singolarmente occupati,  $\pi(\text{CO})$  e  $\sigma(\text{CO})$  doppiamente occupati. Identicamente in tutte e sette le propagazioni, non sono stati osservati incroci o degenerazioni di carattere non numerico. L'andamento temporale è governato dalla distanza CO e dall'oscillazione fuori dal piano. Gli orbitali di legame  $\pi(\text{CO})$  e  $\sigma(\text{CO})$  hanno il loro minimo per valori di minima distanza CO. Inversamente, l'orbitale di antilegame  $\pi^*$  minimizza la sua energia per distanze massime fra carbonio e ossigeno. L'orbitale di non-legame sull'ossigeno  $n(\text{O})$  aumenta la propria energia in corrispondenza dei valori massimi di angolo fuori dal piano, che corrispondono ai due valori minori per l'autovalore dell'orbitale  $\pi^*$ , rendendo quindi quei punti i valori di minimo per la loro differenza.

### Autovalori di Kohn-Sham nel tempo per lo stato eccitato $^1(n,\pi^*)$ (RT-TDDFT/ALDA)

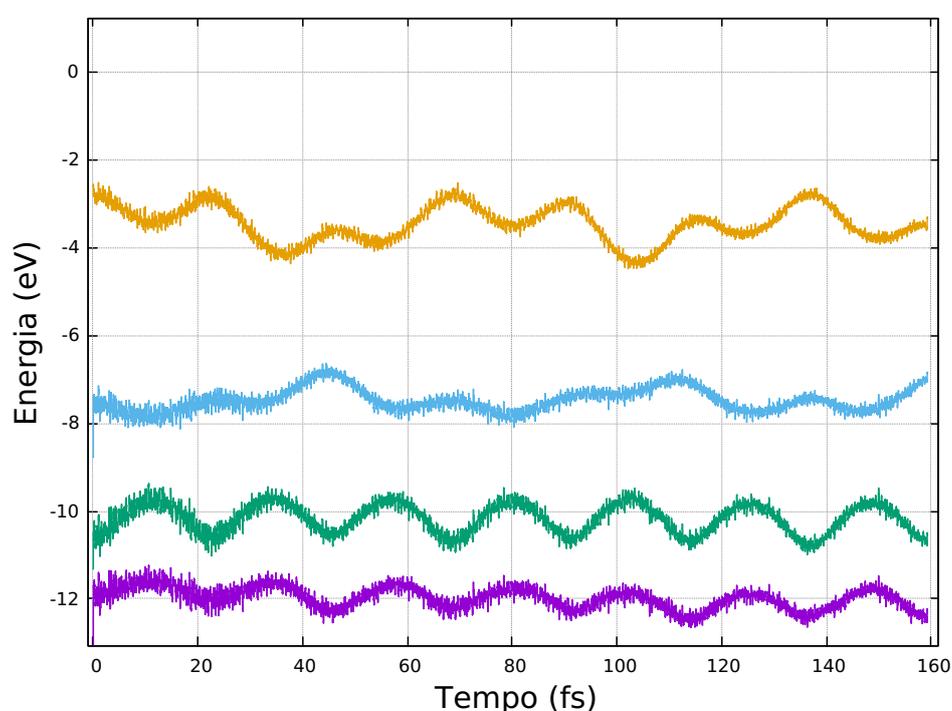


Figura 4.19: Andamento temporale degli autovalori degli ultimi quattro orbitali di Kohn-Sham occupati, propagazione dello stato  $^1(n,\pi^*)$  da posizione distorta  $Q_4$  (RT-TDDFT/ALDA). In giallo l'orbitale  $\pi^*(\text{CO})$ , in ciano  $n(\text{O})$ , in verde  $\pi(\text{CO})$  e viola  $\sigma(\text{CO})$

## Conservazione dell'energia totale

Come nella propagazione dello stato fondamentale l'energia totale nella propagazione dello stato  $^1(n,\pi^*)$  risulta mostrare lievi oscillazioni di carattere numerico dell'ordine del centesimo di elettronvolt, in maniera identica per tutte le sette configurazioni iniziali, che sono risultate essere comunque stabili dal punto di vista della propagazione.

Conservazione energia totale nel tempo per lo stato eccitato<sup>1</sup>( $n, \pi^*$ ) (RT-TDDFT/ALDA)

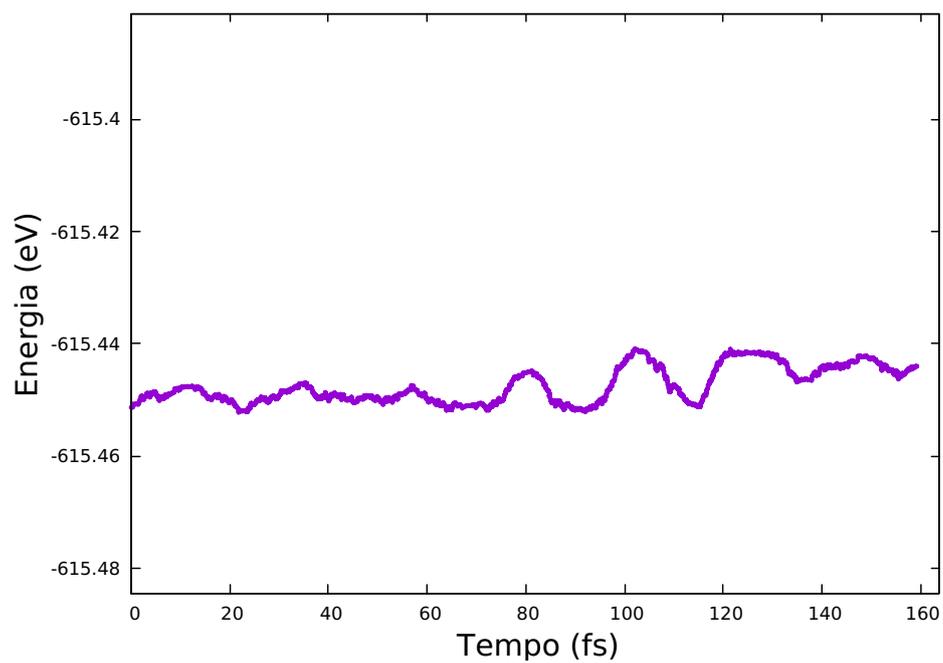


Figura 4.20: Andamento temporale dell'energia totale, propagazione da posizione distorta  $Q_4$  (RT-TDDFT/ALDA). Le sette propagazioni sono risultate essere tutte stabili. L'energia è conservata entro 0.02 eV (0.003% dell'energia totale)

## 4.4 Stato eccitato elettronico $^1(\pi, \pi^*)$

### 4.4.1 Considerazioni generali

La dinamica dello stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$  è governata dalla forte repulsione fra carbonio e ossigeno che li porta ad una distanza oltre il 60% allungata rispetto al valore di equilibrio per lo stato fondamentale. Il valore attorno cui oscillano i legami CH è di circa 1.09Å, il 2.67% inferiore rispetto agli 1.12Å di equilibrio di stato fondamentale, mentre l'angolo  $\widehat{HCH}$  risulta sensibilmente aperto attorno al valore medio di 128°, con gli angoli  $\widehat{HCO}$  oscillanti quindi ad un valore medio ristretto a 116°. Essendo questi valori piuttosto distanti dai valori per le configurazioni distorte da noi scelte come condizioni iniziali, appare esserci poca differenza fra esse nell'attivazione delle oscillazioni dei vari gradi di libertà, in particolar modo fra le quattro configurazioni completamente simmetriche.

In Tabella 4.5 sono riportati i valori medi di oscillazione per i gradi di libertà angolari e di legame durante la propagazione temporale da configurazione distorta  $Q_4$ , identici per tutte e 7 le configurazioni nucleari iniziali. I legami molecolari sono in ottimo accordo con i valori teorici tramite metodi di ottimizzazione geometrica più recenti di [Angeli et al., 2005]. Il dato che si discosta di più dalla letteratura è senza dubbio l'angolo  $\widehat{HCH}$  che risulta notevolmente aperto (+10%). Una possibile spiegazione di quest'apertura potrebbe essere ricercata nello svuotamento di densità di carica fra carbonio e ossigeno, dovuta alla promozione di un elettrone dall'orbitale di legame  $\pi(\text{CO})$  all'orbitale di antilegame  $\pi^*(\text{CO})$ . Parte della densità di carica distribuita fra i legami CH potrebbe redistribuirsi verso il carbonio, riducendo la repulsione fra la carica dell'atomo di idrogeno e le coppie solitarie dell'ossigeno (orbitale  $n(\text{O})$ ), rilassando così l'angolo  $\widehat{HCH}$ . In

Valori medi di oscillazione nel tempo di angoli e legami per lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$

Grado di libertà	TDDFT <sup>a</sup>	MR-AQCC <sup>b</sup>	CASSCF <sup>c</sup>
$R_{\text{CH}}$ (Å)	1.09	1.082	1.082
$R_{\text{CO}}$ (Å)	1.55	1.505	1.564
$\widehat{HCH}$ (deg)	128	117.5	116.2
$\widehat{HCO}$ (deg)	116	-	-
AFP (deg)	0 <sup>d</sup>	45.8	48.3

Tabella 4.5: (a) Valori medi di oscillazione per angoli e legami nello stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$ , RT-TDDFT, questo lavoro. Valori teorici da ottimizzazioni geometrica (b) [Dallos et al., 2001] e (c) [Angeli et al., 2005]. (d) Oscillazione dell'angolo fuori dal piano fortemente anarmonica e determinata da intense dinamiche non-adiabatiche.

Figura 4.26 è possibile vedere, in scala arbitraria, la trasformata di Fourier di angoli e legami molecolari per lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$  propagato da configurazione distorta non planare  $\tilde{Q}_4$ . La frequenza di oscillazione fuori dal piano di 250  $\text{cm}^{-1}$  è decisamente inferiore rispetto alle frequenze riportate in letteratura comprese fra i 1100 e 2100  $\text{cm}^{-1}$ . Le altre frequenze caratteristiche sono identiche a quelle delle altre sei propagazioni e sono elencate in Tabella 4.4.1. Il rocking del gruppo  $\text{CH}_2$  non è risultato attivabile tramite le nostre condizioni iniziali, così come lo stretching antisimmetrico dei legami CH. Le frequenze risultano sottostimate rispetto alla letteratura di circa 100  $\text{cm}^{-1}$  per stretching CO e bending  $\widehat{HCH}$  e di circa 300  $\text{cm}^{-1}$  per lo stretching simmetrico dei legami CH.

**Frequenze caratteristiche di oscillazione attivate nello stato  $^1(\pi, \pi^*)$**

Modo di vibrazione	TDDFT <sup>a</sup> [ $cm^{-1}$ ]	MR-CISD/MR-AQCC <sup>c</sup> [ $cm^{-1}$ ]	CASSCF <sup>b</sup> [ $cm^{-1}$ ]
Stretch antisimmetrico CH	- <sup>d</sup>	3320/3266	3383
Stretch simmetrico CH	2890	3167/3121	3238
Stretch simmetrico CO	880	721/815	717
Bending simmetrico HCH	1300	1423/1329	1443
Rocking antisimmetrico CH <sub>2</sub>	- <sup>d</sup>	857/987	985
Antisimmetrico fuori dal piano	250	2030(i)/1141	1241

Tabella 4.6: Frequenze di oscillazione dei gradi di libertà caratteristici per lo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$ : (a) Propagazione temporale degli orbitali di Kohn-Sham, questo lavoro. (b) [Angeli et al., 2005] (c) Valori per configurazioni con vincolo planare e non-planare  $^1 A_1 / ^1 A'$  [Dallos et al., 2001]. Per (b) e (c), il carattere fortemente mischiato rende la definizione  $^1(\pi, \pi^*)$  fuorviante. Le frequenze armoniche sono da intendere per la superficie  $S_2$ . (d) Non attivati nelle propagazioni

#### 4.4.2 Attivazione stretching del legame CO

Analogamente all'eccitazione  $\pi^* \leftarrow n$ , la dinamica del sistema elettronico nel suo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$  mostra un'accentuazione netta della ricerca di un valore di legame CO estremamente allungato rispetto allo stato fondamentale, tale da arrivare fino a oltre il suo 60% in meno di 20 femtosecondi.

In Figura 4.21 è mostrato l'andamento nel tempo dei legami molecolari per la propagazione da configurazione iniziale di stato fondamentale  $\tilde{Q}_0$ . È possibile osservare in queste immagini alcune delle caratteristiche più importanti della propagazione della densità di stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$ , in comune fra tutte le configurazioni iniziali. Innanzi tutto quella che può essere definita una vera e propria intensa repulsione fra gli atomi di carbonio e ossigeno, molto rapida, che passano da una distanza di 1.196Å a 1.913Å in 18 fs. L'oscillazione del legame CO avviene ad una frequenza di 880  $cm^{-1}$ , che si ritrova identica in tutte le propagazioni dello stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$  insieme alla sua armonica successiva a 1760  $cm^{-1}$ .

## Legami nel tempo per lo stato eccitato ${}^1(\pi, \pi^*)$ (RT-TDDFT/ALDA)

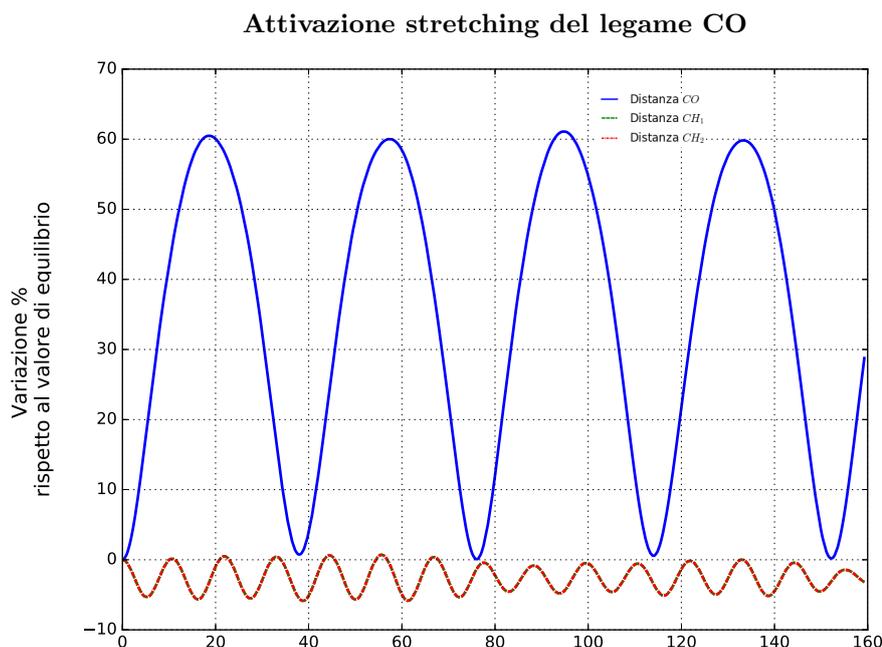


Figura 4.21: Legami molecolari nel tempo per la propagazione dello stato  ${}^1(\pi, \pi^*)$  da posizione di equilibrio di stato fondamentale  $\tilde{Q}_0$  (RT-TDDFT/ALDA). In linea continua blu, legame CO. Linee tratto puntate verdi e rosse (sovrapposte), legami CH. L'oscillazione estrema del legame CO è una caratteristica comune a tutte le propagazioni.

### 4.4.3 Mancata attivazione del modo antisimmetrico dei legami CH

In tutte le propagazioni dello stato elettronico eccitato  ${}^1(\pi, \pi^*)$ , i legami CH oscillano ad una lunghezza di 1.09 Å, contratta del 2.6% rispetto al valore di equilibrio dello stato fondamentale di 1.119 Å, ad una frequenza di 2890  $\text{cm}^{-1}$ .

In Figura 4.22 è possibile vedere l'oscillazione dei legami da configurazione di stretching antisimmetrico dei legami CH  $\tilde{Q}_5$ . Ricordiamo che in questa configurazione iniziale un legame CH è allungato del 3% mentre l'altro risulta accorciato del 3%. Il fatto che il valor medio di oscillazione per questo stato si trovi a circa il 2.6% di contrazione del valore di equilibrio di stato fondamentale, fa sì che questa configurazione antisimmetrica (rispetto alla configurazione di equilibrio di stato fondamentale) avvicini di molto uno dei legami CH al valore di 1.09 Å, allontanando invece l'altro legame. L'oscillazione dei due legami non sembra essere correlata e non risulta possibile attribuirvi un carattere antisimmetrico come invece accade senza ambiguità per stato fondamentale e  ${}^1(n, \pi^*)$  (Figure 4.2 e 4.12).

**Legami nel tempo per lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)**  
**Mancata attivazione del modo antisimmetrico legami CH**

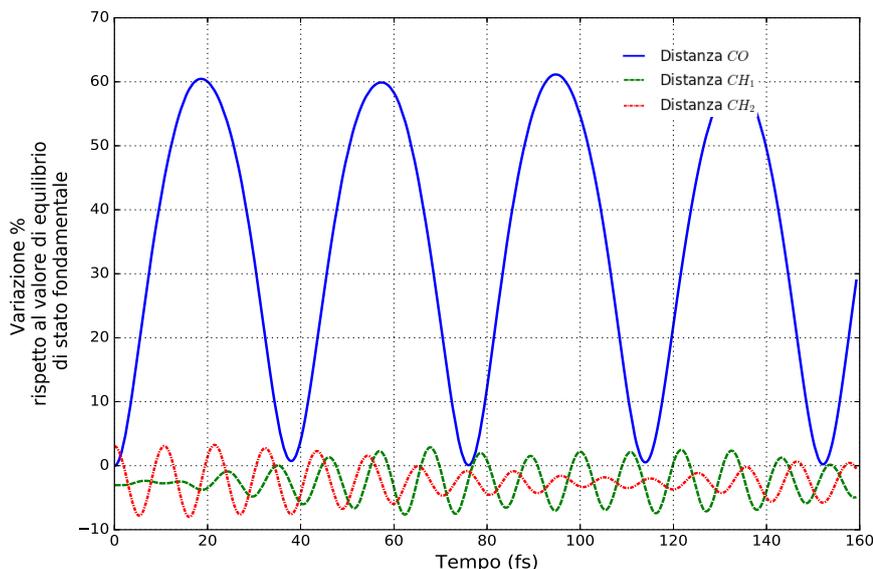


Figura 4.22: Legami molecolari nel tempo per la propagazione dello stato  $^1(\pi, \pi^*)$  da posizione distorta  $\tilde{Q}_5$  (RT-TDDFT/ALDA). In linea blu continua, legame CO. Linea verde tratteggiata e linea rossa tratto-puntata, legami CH. Non risulta possibile caratterizzare l'oscillazione dei legami CH come antisimmetrica. La frequenza di oscillazione individuale è identica a quella simmetrica.

#### 4.4.4 Mancata attivazione del modo antisimmetrico $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$

In Fig. 4.23 sono riportati gli angoli molecolari in funzione del tempo per la propagazione da configurazione antisimmetrica degli angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$  ( $\tilde{Q}_6$ ). Gli angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$  oscillano attorno ad un valor medio di  $116^\circ$ , il 5% inferiore al valore di  $122^\circ$  dello stato fondamentale.

Nella configurazione distorta  $\tilde{Q}_6$  gli angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$  partono rispettivamente da valori contratti e ampliati del 3% rispetto al valore di stato fondamentale, da  $118^\circ$  e da  $125^\circ$  iniziali. Ciò significa che partiranno entrambi da un valore maggiore dei  $116^\circ$  attorno cui si assesta lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$ . L'oscillazione dei due angoli non sembra essere correlata e non si può caratterizzare come antisimmetrica. Dall'analisi di Fourier (Figura 4.24) è possibile notare come non venga risolta alcuna frequenza corrispondente ad un'oscillazione caratteristica del rocking del gruppo  $\text{CH}_2$ . Sono visibili invece la componente fondamentale dello stretching CO a  $890\text{cm}^{-1}$ , del bending  $\hat{H}\hat{C}\hat{H}$  a  $1300\text{cm}^{-1}$  e la seconda armonica dello stretching CO a circa  $1760\text{cm}^{-1}$ , presenti in egual modo in tutte e sette le propagazioni per lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$ .

Angoli nel tempo per lo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)  
Mancata attivazione bending antisimmetrico degli angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$

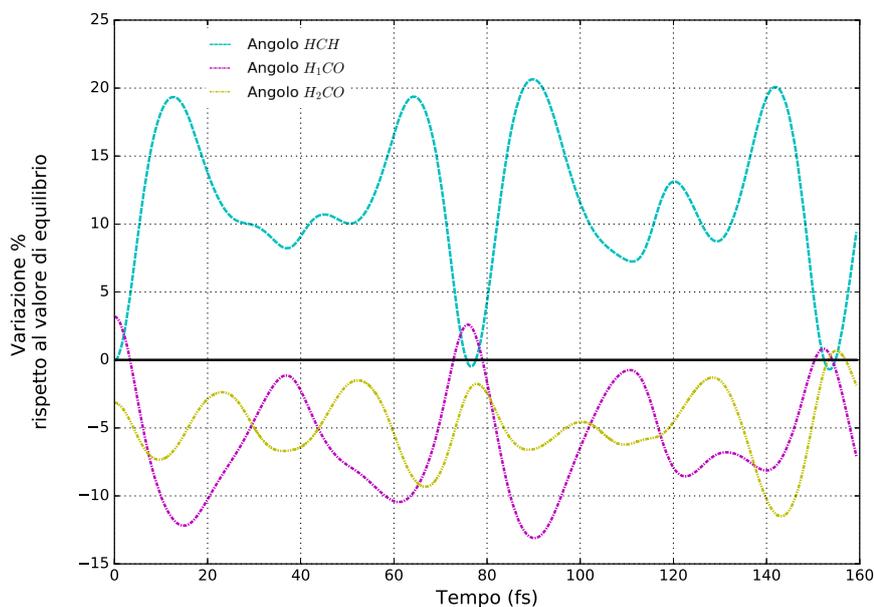


Figura 4.23: Angoli molecolari nel tempo  $^1(\pi, \pi^*)$  da posizione distorta  $\tilde{Q}_6$  di bending antisimmetrico degli angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$  (RT-TDDFT/ALDA). In linea tratteggiata ciano l'angolo  $\hat{H}\hat{C}\hat{H}$ , linee tratteggiate magenta e giallo, angoli  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$ . Non risulta attivata alcuna oscillazione riconducibile al rocking antisimmetrico del gruppo  $\text{CH}_2$  (si veda Figura 4.24).

### Analisi di Fourier per lo stato eccitato $^1(\pi, \pi^*)$

Mancata attivazione del modo antisimmetrico degli angoli  $\widehat{H\hat{C}O}$

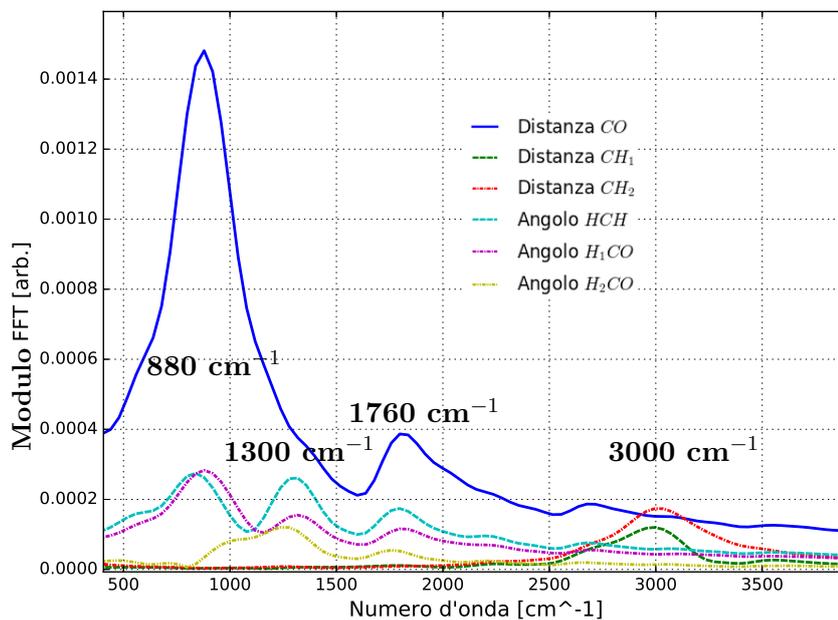


Figura 4.24: Analisi di Fourier di angoli e legami per lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$  propagato da configurazione distorta  $\tilde{Q}_6$  di bending antisimmetrico degli angoli  $\widehat{H\hat{C}O}$ . Sono visibili le stesse frequenze caratteristiche delle altre propagazioni planari. Non risulta attivata alcuna oscillazione riconducibile al rocking antisimmetrico del gruppo  $\text{CH}_2$

### 4.4.5 Eccitazione del modo fuori dal piano

Lo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$  è rimasto a lungo un punto di discussione teorica e sperimentale piuttosto controverso.

Calcoli ab-initio di MRD-CI [Hachey et al., 1995] [Merchán and Roos, 1995] lo hanno caratterizzato come stato a geometria di equilibrio planare fino all'inizio del terzo millennio. [Dallos et al., 2001] con un lavoro successivamente confermato da [Angeli et al., 2005], ne hanno dimostrata la natura piramidale ed estremamente mischiata con lo stato  $^1(\sigma, \pi^*)$ , con la geometria planare svelata essere in realtà un punto di sella. Inoltre è stata dimostrata la presenza, nella configurazione planare, di un'intersezione conica fra le superfici di  $^1(\sigma, \pi^*)$  e  $^1(\pi, \pi^*)$  alla distanza CO di 1.54Å, corrispondente alla lunghezza di equilibrio di legame per lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$ . Questa distanza CO calcolata come minimo per lo stato

Se la dinamica in tempo reale per lo stato  $^1(n, \pi^*)$  si è dimostrata essere inequivocabilmente governata dalla ricerca di una configurazione piramidale, la propagazione della densità di  $^1(\pi, \pi^*)$  da posizione distorta fuori dal piano mostra invece a pieno la complessa caratterizzazione di questo stato.

In Figura 4.25 è possibile vedere l'andamento nel tempo dell'angolo fuori dal piano per la propagazione da posizione distorta  $\tilde{Q}_4$ . La molecola parte dall'angolo piramidale di 3° e in circa 55 fs arriva ad un angolo di 40°. Nel momento in cui viene rotta la simmetria rispetto al piano  $yz$ , la molecola vede quindi un potenziale marcatamente non planare. Ma anziché rimanere bloccata in configurazione piramidale confinata in una buca di potenziale come accade per lo stato  $(n, \pi^*)$  (vedi Figure 4.16 e 3.9), la molecola nel suo moto di ritorno oltrepassa la configurazione planare attorno ai 76 fs e arriva all'altro estremo del moto ad un angolo di circa -45°. A questo punto si ripete lo stesso moto, oltrepassando gli 0° attorno ai 117 fs fino ad arrivare attorno ai 43°, suggerendo quindi un potenziale globalmente planare.

La molecola evidentemente "vede" al suo ritorno un potenziale differente rispetto a quello che percepisce all'istante iniziale in cui viene rotta la simmetria rispetto al piano  $yz$ . In Figura 4.27 è possibile vedere l'andamento nel tempo della distanza CO durante la propagazione da configurazione non planare. La dinamica della molecola è la stessa di tutte le altre sei propagazioni: la repulsione intensa fra gli atomi di carbonio e ossigeno porta il legame ad oscillare attorno ad una posizione media del 30% del suo valore di equilibrio di stato fondamentale, ovvero attorno a 1.55Å di lunghezza, in ottimo accordo con valori teorici di benchmark [Dallos et al., 2001].

È interessante notare come, partendo dalla sua lunghezza di equilibrio di stato fondamentale, la molecola passa attorno al valore di circa  $R_{CO}=1.55\text{Å}$  (30% nel grafico) negli istanti di poco precedenti all'oltrepasso del piano. Proprio attorno a questo valore di legame CO, i conti di MR-AQCC/MR-CISD segnalano un'intersezione conica fra le porzioni delle superfici adiabatiche degli stati  $^1(\sigma, \pi^*)$  e  $^1(\pi, \pi^*)$ . Questa intersezione non può essere vista nello schema di RT-TDDFT, ma questa zona di forte non-adiabaticità della dinamica, viene però in un qualche modo catturata dal campo medio nell'approssimazione di Ehrenfest, che intorno a questa zona modifica il potenziale rimuovendo la piccola barriera di inversione. In Figura 4.27 si possono vedere sovrapposti gli andamenti nel tempo del legame CO e dell'angolo fuori dal piano. Per il legame CO, la solita variazione percentuale rispetto al valore di equilibrio di stato fondamentale.

Angolo fuori dal piano nel tempo per lo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)  
 Attivazione dell'oscillazione altamente non-adiabatica

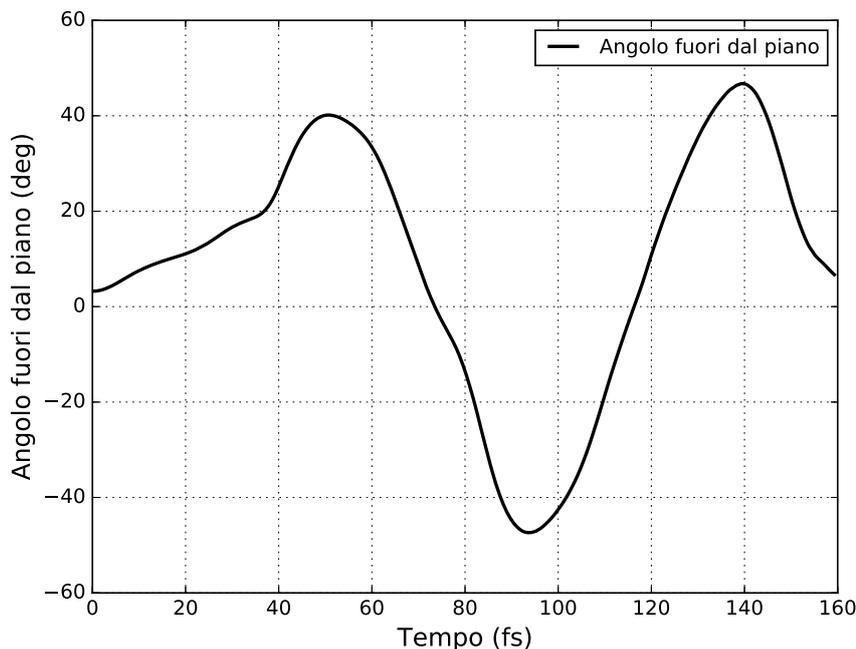


Figura 4.25: Angolo fuori dal piano nel tempo (RT-TDDFT/ALDA). Propagazione dello stato  $^1(\pi, \pi^*)$  da posizione distorta fuori dal piano  $Q_4$  (linea nera continua). Il carbonio parte da  $3^\circ$  fuori dal piano e cade in una buca arrivando fino ai  $40^\circ$ . Da lì in poi il moto diventa planare e la molecola oscilla attorno agli zero gradi.

L'angolo fuori dal piano è invece in valore assoluto.

La dinamica di questo stato, una volta rotta la simmetria rispetto al piano molecolare, mostra quindi tutte le caratteristiche di forti non-adiabaticità, dove però è possibile risalire, per lo meno a livello qualitativo, alla struttura generale del potenziale. Il fatto che la rottura della simmetria planare porti la molecola a "cadere" dai  $3^\circ$  fino ai  $40^\circ$  fuori dal piano, indica una preferenza all'istante iniziale per una configurazione piramidale. Ma la natura non-adiabatica della dinamica di questo stato estremamente repulsivo emerge e il potenziale al ritorno da questo estremo di  $40^\circ$  risulta invece planare, a conferma del fatto che in la barriera di inversione adiabatica è comunque molto piccola, cosa confermata dalla letteratura [Hachey et al., 1996].

Del resto, nella superficie potenziale adiabatica dai noi calcolata in Figura 3.10, la struttura attorno allo zero sembra sì planare ma con delle irregolarità dell'ordine del meV, lasciando intendere che il forte mixing con lo stato non planare  $^1(\sigma, \pi^*)$  abbia proprio l'effetto di complicare la topologia della superficie attorno agli zero gradi. In Appendice C sono riportati alcuni fotogrammi della molecola durante questa dinamica, dove è possibile vedere l'intensa repulsione iniziale fra carbonio e ossigeno, che però non dissociano. La molecola assume una forma piramidale ma poi prosegue in un moto antisimmetrico rispetto al piano  $yz$ .

**Analisi di Fourier per lo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$**   
**Oscillazioni fuori dal piano**

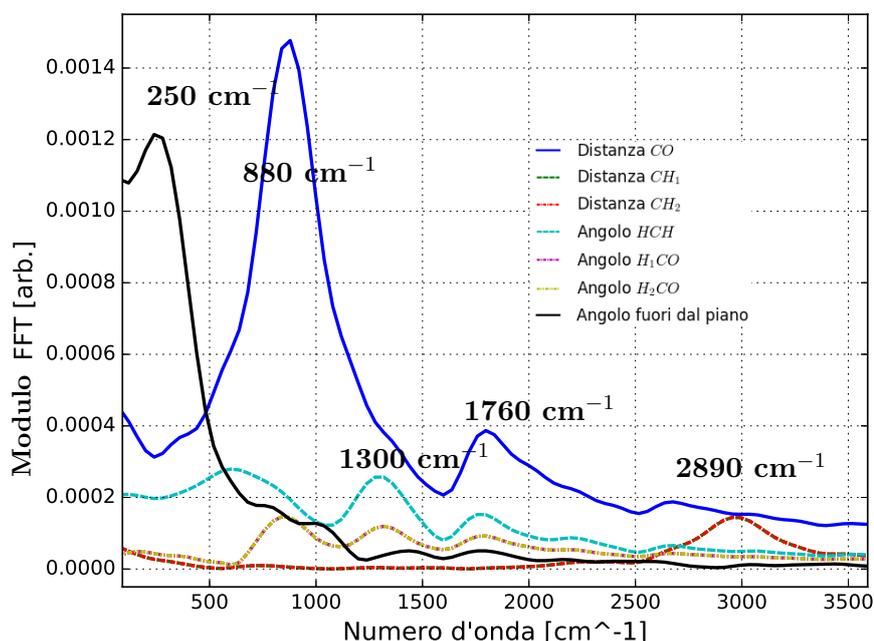


Figura 4.26: Analisi di Fourier di angoli e legami  $i$  per la propagazione dello stato  $^1(\pi, \pi^*)$  da configurazione distorta piramidale  $\bar{Q}_4$ . Sono visibili le stesse frequenze caratteristiche delle altre propagazioni, più la frequenza di oscillazione fuori dal piano, che non è però risolta come componente nelle oscillazioni degli altri angoli e legami molecolari.

**Angolo fuori dal piano e distanza CO nel tempo per lo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$**

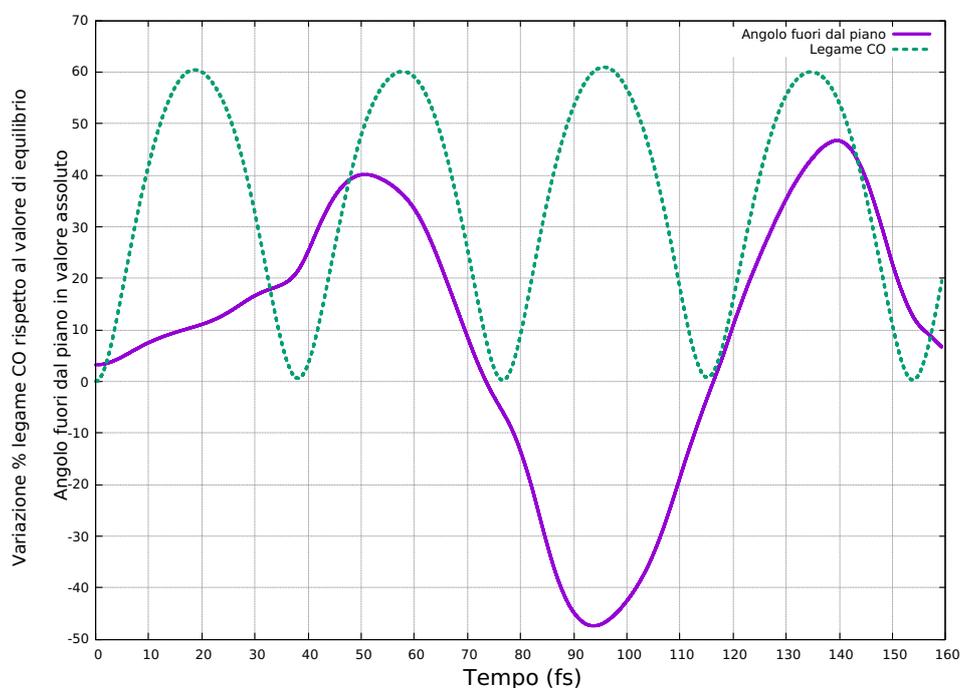


Figura 4.27: Andamento nel tempo della distanza CO (linea verde tratteggiata) e dell'angolo fuori dal piano (linea viola continua) (RT-TDDFT/ALDA).

## Autovalori degli orbitali di Kohn-Sham

In Figura 4.28 sono riportati gli autovalori relativi agli ultimi quattro orbitali di Kohn-Sham occupati, ovvero in ordine decrescente di energia  $\pi^*(\text{CO})$ ,  $n(\text{O})$ ,  $\pi(\text{CO})$  e  $\sigma(\text{CO})$ . Identicamente in tutte e sette le propagazioni, non sono stati osservati incroci o degenerazioni di carattere non numerico. L'andamento temporale è evidentemente governato dalla frequenza fondamentale di oscillazione della distanza CO. Gli orbitali di legame  $\pi(\text{CO})$  e  $\sigma(\text{CO})$  hanno il loro minimo per valori di minima distanza CO. Inversamente, l'orbitale di antilegame  $\pi^*$  minimizza la sua energia per distanze massime fra carbonio e ossigeno. L'orbitale di non-legame sull'ossigeno  $n(\text{O})$  rimane ragionevolmente poco coinvolto dal movimento nucleare.

### Autovalori nel tempo per lo stato eccitato $^1(\pi, \pi^*)$ (RT-TDDFT/ALDA)

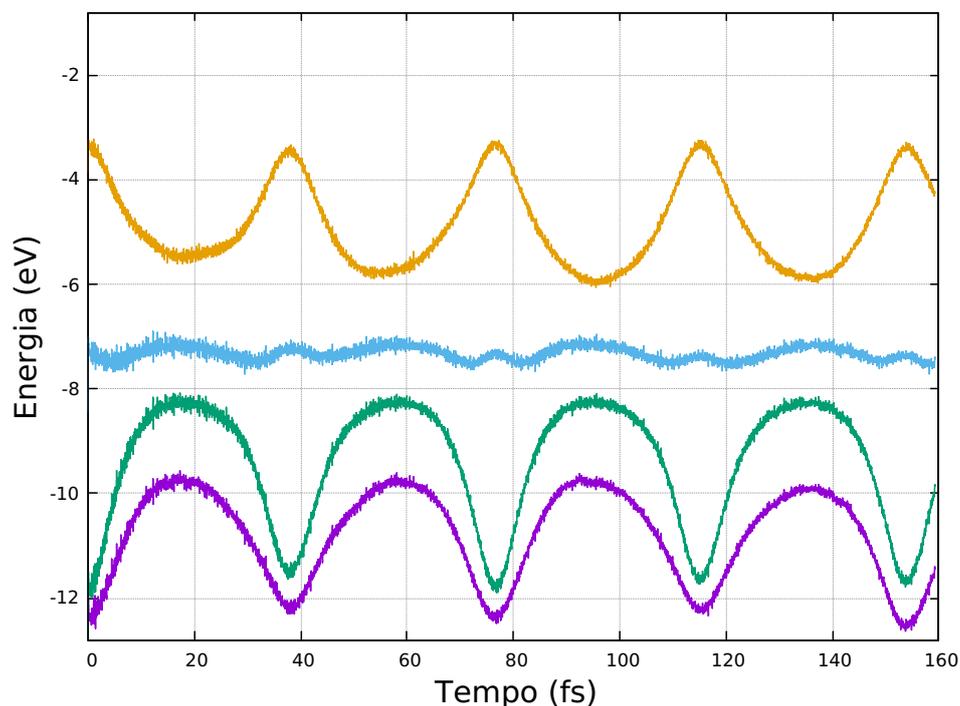


Figura 4.28: Andamento temporale degli autovalori degli ultimi quattro orbitali di Kohn-Sham occupati, propagazione da posizione distorta  $Q_4$ . In giallo l'orbitale  $\pi^*(\text{CO})$ , in ciano  $n(\text{O})$ , in verde  $\pi(\text{CO})$  e viola  $\sigma(\text{CO})$

## Conservazione dell'energia totale

A differenza delle propagazioni della densità di stato fondamentale e di stato eccitato  $^1(n, \pi^*)$ , l'energia totale nella propagazione dello stato  $^1(\pi, \pi^*)$  risulta mostrare delle lievi oscillazioni periodiche dell'ordine del centesimo di elettronvolt, in maniera identica per tutte le sette configurazioni iniziali, che sono risultate essere comunque stabili dal punto di vista della propagazione.

Energia totale nel tempo per lo stato eccitato  $^1(\pi, \pi^*)$  (RT-TDDFT/ALDA)

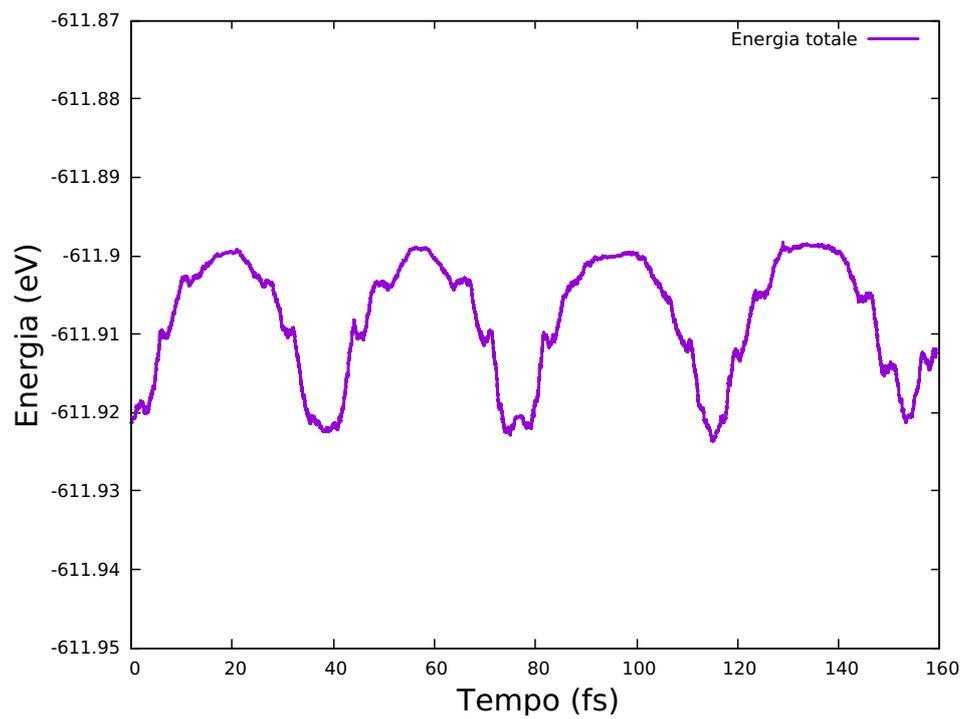


Figura 4.29: Andamento temporale dell'energia totale, propagazione da posizione distorta  $Q_4$ . L'energia è conservata entro 0.02 eV (0.003% dell'energia totale)

# Capitolo 5

## Conclusioni

Utilizzando la Teoria del Funzionale-Densità Dipendente dal Tempo in Tempo Reale (RT-TDDFT) abbinata all'approssimazione di Ehrenfest per la dinamica nucleare e all'approssimazione di densità locale (LDA) per il potenziale di scambio e correlazione, sono stati studiati lo stato elettronico fondamentale e gli stati elettronici eccitati  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$  della molecola di formaldeide ( $H_2CO$ ) in accoppiamento con il moto dei nuclei.

Le simulazioni effettuate chiariscono la relazione fra le eccitazioni puramente elettroniche e la dinamica nucleare sulle superfici di energia potenziale (PES) oltre l'approssimazione di Born-Oppenheimer. Esse inoltre permettono di affrontare sotto nuova luce il problema della geometria di equilibrio degli stati eccitati, particolarmente complesso in questa molecola, nonostante la semplicità della sua struttura.

L'impiego della TDDFT in tempo reale, dell'accoppiamento semiclassico tra elettroni e nuclei e l'opportuna scelta delle condizioni iniziali, ci hanno permesso di

- determinare i valori di equilibrio per i gradi di libertà geometrici della molecola nei suoi stati eccitati,
- osservare l'evoluzione in tempo reale della configurazione piramidale per l'eccitazione sperimentalmente osservabile  $^1(n,\pi^*)$  e caratterizzarne l'adattamento di angoli e legami in tale configurazione,
- osservare il carattere fortemente repulsivo dello stato sperimentalmente non osservato  $^1(\pi,\pi^*)$ ,
- mostrare che le configurazioni planari sono dei massimi locali per entrambi gli stati eccitati  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$ ,
- caratterizzare l'oscillazione fuori dal piano per lo stato  $^1(\pi,\pi^*)$  e confermare l'importanza dei termini non adiabatici nei pressi della configurazione planare,
- predire per lo stato  $^1(\pi,\pi^*)$  un'apertura dell'angolo  $H\hat{C}H$  differente dalle simulazioni quasi-statiche presenti in letteratura,
- caratterizzare le eccitazioni nucleari sulla base delle simmetrie e dei modi normali della molecola e stimarne le frequenze di oscillazione,

- attivare selettivamente specifici modi di vibrazione, sia nello stato fondamentale del sistema elettronico sia in accoppiamento alle sue eccitazioni. In particolare di attivare i modi antisimmetrici per l'eccitazione  $^1(n,\pi^*)$ .

Nel dettaglio, dopo un'introduzione sulle generalità della molecola (Capitolo 1) e sui metodi adottati (Capitolo 2), nel Capitolo 3 sono state validate le eccitazioni elettroniche a nuclei fissi rispetto alla letteratura esistente. Inoltre sono state caratterizzate le PES lungo la singola attivazione di ognuno dei sei modi normali della molecola tramite Teoria del Funzionale-Densità Dipendente dal Tempo in regime di Risposta Lineare (LR-TDDFT), nel contesto quasi-statico dell'approssimazione di Born-Oppenheimer per la dinamica nucleare.

Nel Capitolo 4 è stato studiato il sistema accoppiato elettronico-nucleare tramite RT-TDDFT/Ehrenfest. Sono stati studiati gli andamenti temporali di angoli e legami molecolari. Tramite l'analisi di Fourier sono state individuate le varie componenti delle oscillazioni nucleari e ne è stata eseguita una caratterizzazione in relazione agli elementi del gruppo di simmetria della molecola. Per le propagazioni degli stati elettronici eccitati sono stati inoltre studiati i valori medi di oscillazione di angoli e legami molecolari e sono stati caratterizzati rispetto ai valori di benchmark da ottimizzazione geometrica presenti in letteratura.

Guidati dalle caratterizzazioni delle PES lungo i singoli modi normali esposte nel Capitolo 3, sono state opportunamente scelte le condizioni iniziali per i problemi di propagazione diretta. Sono state effettuate diverse simulazioni dinamiche imponendo diverse configurazioni nucleari iniziali, ottenute modificando la geometria di equilibrio di stato fondamentale tramite l'applicazione dei vettori di spostamento dei modi normali della molecola. Ogni grado di libertà caratteristico è stato variato del 3% rispetto al suo valore di equilibrio di stato fondamentale. Per esempio si è applicato il vettore di stretching simmetrico del legame CO allungando il legame CO del 3%, il vettore di bending H $\hat{C}$ H stringendo l'angolo del 3% e così via. La densità elettronica corrispondente a ciascuna configurazione è stata ricalcolata ogni volta assumendo il rilassamento adiabatico.

Tramite l'inizializzazione degli stati appropriati, il metodo di calcolo adottato ci ha anche permesso di individuare le geometrie di equilibrio tramite le propagazioni in tempo reale. Com'è noto, l'ottimizzazione geometrica degli stati eccitati nell'ambito dei metodi *post Hartree-Fock* è un problema computazionalmente non banale, in particolar modo per quegli stati elettronici che non corrispondono agli stati di minimo per la loro specie di simmetria. Nelle propagazioni in tempo reale, il sistema evolve verso l'equilibrio per ognuno dei gradi di libertà angolari e di legame della molecola, oscillando attorno a quel valore.

L'osservazione in tempo reale dell'evoluzione del sistema per ogni configurazione iniziale, ha confermato in maniera inequivocabile la preferenza per una geometria piramidale dello stato  $^1(n,\pi^*)$ , sperimentalmente osservata [Strickler and Barnhart, 1982] e teoricamente prevista con altri metodi [Lin et al., 2010]. Nella propagazione da posizione distorta fuori dal piano è possibile vedere infatti la molecola cadere in una buca di potenziale con un minimo a 34° fuori dal piano, in perfetto accordo con i dati presenti in letteratura e continuare l'oscillazione attorno a quel valore. I valori medi di oscillazione di angoli e legami sono risultati essere in buon accordo con la letteratura sperimentale [Strickler and Barnhart, 1982] [Walzl et al., 1987] [Clouthier and Ramsay, 1983] e teorica [Dallos et al., 2001] [Angeli et al., 2005] [Lin et al., 2010] a disposizione.

Questo schema di calcolo della dinamica degli stati eccitati accoppiati ha permesso di caratterizzare la geometria di equilibrio per lo stato sperimentalmente non osservato  $^1(\pi, \pi^*)$ , che è un complesso problema teorico, tuttora aperto. Questa eccitazione è stata infatti caratterizzata teoricamente, a livello di Multireference Averaged Quadratic Coupled Cluster, da una grande elongazione della distanza CO, congiuntamente alla preferenza per una configurazione di equilibrio piramidale. La configurazione planare è invece un punto di sella, con un'intersezione conica con lo stato eccitato  $^1(\sigma, \pi^*)$  alla distanza CO estremamente allungata di 1.505Å [Dallos et al., 2001].

Le nostre simulazioni di RT-TDDFT confermano questi risultati, con un valore medio di oscillazione del legame CO di 1.55Å. Tutte le simulazioni da configurazioni iniziali planari sono rimaste tali nel corso di tutta la propagazione temporale. Al contrario, la configurazione distorta fuori dal piano ha mostrato la preferenza iniziale per una configurazione piramidale, per poi mostrare gli importanti effetti non adiabatici nei pressi della configurazione planare. Infatti, una piccola distorsione iniziale di 3° fuori dal piano ha portato la molecola a deformarsi di oltre 40°, lasciando intendere una preferenza per una configurazione piramidale. A differenza dello stato  $^1(n, \pi^*)$ , lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$  non rimane però confinato in una buca potenziale con minimo in corrispondenza della configurazione piramidale. Nel suo moto di ritorno, oltrepassando la configurazione planare, continua oltre i -40° di distorsione. L'oscillazione si ripete ancora in maniera periodica, con la molecola che oltrepassa gli 0° e torna oltre i 40° fuori dal piano. Queste simulazioni confermano quindi che la configurazione planare è un punto di sella e che questo stato predilige una configurazione di minimo piramidale ma che forti non-adiabaticità portano a modificare il potenziale nei pressi della configurazione planare, andando a rimuovere la piccola barriera di inversione.

Le nostre simulazioni in tempo reale per lo stato  $^1(\pi, \pi^*)$  si discostano invece fortemente rispetto alla letteratura di CI riguardo l'apertura dell'angolo  $\widehat{HCH}$ , che risulta oscillante attorno ad un valore aperto di oltre il 10% rispetto al valore di 116 gradi di equilibrio per lo stato fondamentale. Nelle simulazioni basate su interazione di configurazione in un contesto di dinamica quasi-statica [Hachey et al., 1996] [Angeli et al., 2005] [Dallos et al., 2001], il valore di minimo per l'angolo  $\widehat{HCH}$  risulta invece identico al valore di equilibrio di stato fondamentale.

Fra le ipotesi della mancata osservazione spettroscopica dello stato  $^1(\pi, \pi^*)$  vi è la presenza di dinamiche di predissociazione legate alla superficie di stretching del legame CO [Hachey et al., 1995]. Questo fatto sembra essere qualitativamente suggerito dalle nostre simulazioni, in cui in poco meno di 20 femtosecondi carbonio e ossigeno subiscono una repulsione reciproca che li porta a rilassare il legame oltre il 60% della lunghezza di equilibrio dello stato fondamentale. Allo stato attuale non sono a noi note misure risolte in tempo degli stati eccitati che possano fornirci un riferimento accurato.

In conclusione, i metodi di calcolo da noi adottati con le corrispettive inizializzazioni ci hanno permesso di attivare selettivamente specifici moti nucleari della molecola di formaldeide in vacuo, di tracciarne in tempo reale la dinamica e studiarne l'effetto non-adiabatico rispetto alle eccitazioni elettroniche.

Questo incoraggia l'ampliamento allo studio di queste eccitazioni accoppiate per altre piccole molecole poliatomiche e consolida la formaldeide come un'ottima molecola test, per via dei suoi pochi ma non banali gradi di libertà e delle peculiarità dei suoi stati eccitati.

# Appendice A

## Approssimazione di Densità Locale

Nel Capitolo 2 Sezione 2.3.1 è stato introdotto il concetto di approssimazioni per il funzionale (della densità) energia di scambio e correlazione  $E_{xc}[n]$ . Questo termine energetico abbiamo visto essere costruito come la differenza  $T[n] - T_s[n]$  fra le energie cinetiche dei due sistemi a molti corpi interagente e non interagente di Kohn-Sham e la differenza  $E_{ee}[n] - E_H[n]$  fra l'energia di interazione elettronica del primo sistema e l'energia di Hartree. Questo termine dell'energia totale del sistema di Kohn-Sham contiene quindi l'informazione che si perde nel passare da un sistema di molti elettroni interagente ad un sistema di elettroni privi di interazione reciproca. Nonostante esso sia garantito essere un funzionale della densità  $n$ , la sua forma funzionale è però sconosciuta a priori e per qualsiasi utilizzo pratico della DFT e della TDDFT è necessario adottare delle approssimazioni per poter ottenere una forma funzionale da inserire nella 2.24 e poter quindi calcolare il potenziale di scambio e correlazione con cui risolvere il problema di Kohn-Sham.

L'Approssimazione di Densità Locale (LDA) è senza dubbio la più comune fra le approssimazioni per il funzionale di scambio e correlazione. Venne proposta da W.Kohn e L. J. Sham nello stesso articolo del 1965 in cui proposero il loro schema di soluzione per la DFT, ed è basata sull'assunzione che l'energia di scambio e correlazione si possa scrivere nella forma

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r e^{HEG}(n(r)), \quad (\text{A.1})$$

dove  $e^{HEG}$  è la densità di energia di scambio e correlazione del gas omogeneo di elettroni, ovvero un sistema di elettroni soggetti ad un potenziale costante e la cui densità di carica risulta essere uniforme e pari a  $N/V$  per  $N$  elettroni in un volume  $V$ . Per il sistema omogeneo di elettroni, la densità di energia di scambio e correlazione è solitamente espressa come la somma di due termini

$$e_{xc}^{HEG} = e_x + e_c \quad (\text{A.2})$$

dove  $e_x$  rappresenta la densità di energia di scambio ed è legata al Principio di Pauli per i fermioni. La sua forma è conosciuta in maniera esatta per l'HEG ([Dirac, 1930]) ed è pari a

$$e_x(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{3/4}. \quad (\text{A.3})$$

La densità di energia di correlazione  $e_c$  non è conosciuta nella sua forma analitica esatta, ma sono stati ottenuti risultati estremamente accurati tramite interpolazioni basate su metodi di Monte Carlo ([Tanatar and Ceperley, 1989]). L'approssimazione di densità locale si basa quindi sul calcolare l'energia di scambio e correlazione della nostra distribuzione non uniforme di carica tramite la A.1. Questo equivale a dire che la densità di energia di scambio e correlazione del sistema non uniforme in un volume infinitesimo nella posizione  $r$  è determinata dalla densità di energia di scambio e correlazione di un sistema con densità uniforme  $n(r)$ .

Il potenziale di scambio e correlazione in LDA risulta essere quindi calcolato esattamente come

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \left. \frac{de_{xc}^{LDA}(n)}{dn} \right|_{n=n(r)} \quad (\text{A.4})$$

e la sua dipendenza nella posizione  $r$  è data esclusivamente tramite la dipendenza della densità calcolata nella posizione  $r$  e in nessun altro punto, i.e. è un potenziale locale.

Uno dei maggiori difetti di questa approssimazione è il comportamento asintotico scorretto. Per un sistema finito neutro di  $N$  elettroni ed  $N$  cariche positive, il potenziale di scambio e correlazione LDA decade esponenzialmente all'infinito invece che come  $1/r$ , un fatto dovuto alla presenza di auto-interazione elettronica (o auto-interazione di Hartree) che a grandi distanze non viene cancellata correttamente dal potenziale di scambio. Per via di questa inesattezza gli orbitali di Kohn-Sham hanno generalmente autovalori troppo bassi in modulo, nello specifico l'autovalore dell'HOMO risulta spesso essere in valore assoluto fra il 30% e il 50% minore dell'energia di ionizzazione della molecola.

Nonostante questa mancanza, l'LDA risulta essere l'approssimazione per il funzionale di xc di più largo utilizzo nella studio della materia condensata tramite DFT e TDDFT. Parte del suo successo è legato ad un incidentale effetto di cancellazione di errori, dove le energie di scambio risultano essere generalmente sovrastimate e le energie di correlazione sottostimate, effetti che tendono a compensarsi in molte applicazioni. Un'altra ragione del suo successo è di carattere più generale: l'LDA è basata sull'utilizzo di grandezze derivanti dallo studio del gas omogeneo di elettroni, un sistema fisico ampiamente conosciuto e per le cui grandezze sono disponibili varie soluzioni analitiche che portano l'LDA a soddisfare alcune regole di somma e proprietà esatte (in particolar modo nel limite di densità uniforme). Per approfondire l'importante teoria del gas omogeneo di elettroni rimandiamo il lettore a [Giuliani and Vignale, 2005].

# Appendice B

## Geometrie e input

### B.1 Geometrie nucleari

Riportiamo qui le posizioni nucleari delle sette geometrie per la molecola di formaldeide utilizzate nei conti di propagazione in tempo reale (Capitolo 3), calcolate con metodi di Teoria Perturbativa del Funzionale Densità (DFPT) contenuti nella suite OCTOPUS [Castro et al., 2006], con un funzionale di scambio e correlazione LDA.

La geometria di equilibrio di stato fondamentale  $\tilde{Q}_0$  è risultata essere:

	x	y	z
C	0.000000	-0.000000	-0.520453
H	0.000000	0.950433	-1.112871
H	0.000000	-0.950433	-1.112871
O	-0.000000	0.000000	0.675105

Tabella B.1: Geometria di equilibrio di stato fondamentale  $\tilde{Q}_0$

Le sei posizioni distorte sono state ottenute applicando i vettori di spostamento dei modi normali calcolati tramite DFPT in modo tale da ottenere variazioni del 3% del grado di libertà caratteristico dell'oscillazione, e.g. applicando il modo  $Q_2$  di stretching del legame CO in modo tal da allungare il legame CO del 3%. In ordine di energia del modo normale corrispondente sono elencate le geometrie  $\tilde{Q}_5, \tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \tilde{Q}_3, \tilde{Q}_6$  e  $\tilde{Q}_4$ , rispettivamente ottenute tramite modo di stretching antisimmetrico dei legami CH, stretching simmetrico dei legami CH, stretching simmetrico del legame CO, bending simmetrico deill'angolo  $\hat{H}\hat{C}\hat{H}$ , bending antisimmetrico deill'angolo  $\hat{H}\hat{C}\hat{O}$  e bending antisimmetrico fuori dal piano.

	x	y	z
C	-9.10613e-17	0.0119412	-0.520453
H	-3.35944e-16	0.92999	-1.10027
H	3.37004e-16	-0.970876	-1.12547
O	-8.21192e-17	-8.43448e-05	0.675105

Tabella B.2: Geometria distorta  $\tilde{Q}_5$

	x	y	z
C	-3.00302e-16	8.42116e-14	-0.51216
H	5.75701e-16	0.976324	-1.12769
H	6.21832e-16	-0.976324	-1.12769
O	1.4594e-16	-2.66995e-16	0.675363

Tabella B.3: Geometria distorta  $\tilde{Q}_1$

	x	y	z
C	1.3257e-16	1.3996e-15	-0.540094
H	2.58896e-16	0.954151	-1.11173
H	-2.18016e-17	-0.954151	-1.11173
O	-9.68758e-17	2.91635e-16	0.691549

Tabella B.4: Geometria distorta  $\tilde{Q}_2$

	x	y	z
C	-2.59236e-16	-1.35129e-14	-0.519018
H	1.28223e-15	0.933308	-1.14226
H	5.7237e-17	-0.933308	-1.14226
O	-1.20477e-16	6.0722e-16	0.688651

Tabella B.5: Geometria distorta  $\tilde{Q}_3$

	x	y	z
C	-7.2444e-15	0.0223059	-0.520453
H	7.9655e-15	0.939693	-1.14091
H	7.1044e-15	-0.961173	-1.08483
O	-3.69236e-16	-0.0141077	0.675105

Tabella B.6: Geometria distorta  $\tilde{Q}_6$

	x	y	z
C	0.015494	4.81896e-15	-0.520453
H	-0.0178899	0.950433	-1.11287
H	-0.0178899	-0.950433	-1.11287
O	-0.00445425	-2.0582e-15	0.675105

Tabella B.7: Geometria distorta  $\tilde{Q}_4$

Nel suo stato fondamentale, la molecola di formaldeide possiede una configurazione di equilibrio planare appartenente alla specie  $A_1$  del gruppo puntuale di simmetria  $C_{2v}$ , la cui tavola dei caratteri è riportata in Tabella B.8.

Nel suo primo stato eccitato intravalenza ( $n, \pi^*$ ), la molecola possiede una geometria di equilibrio piramidale. Essa perde quindi la simmetria rispetto al piano molecolare  $zy$  e il gruppo di simmetria puntuale della molecola diventa il sottogruppo  $C_s$ , la cui tavola dei caratteri è riportata in Tabella B.9.

Tabole dei caratteri dei gruppi puntuali  $C_{2v}$  e  $C_s$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$A_1$	+1	+1	+1	+1
$A_2$	+1	+1	-1	-1
$B_1$	+1	-1	+1	-1
$B_2$	+1	-1	-1	+1

Tabella B.8: Caratteri del gruppo puntuale  $C_{2v}$

$C_s$	E	$\sigma(xz)$
$A'$	+1	+1
$A''$	+1	-1

Tabella B.9: Caratteri del sottogruppo  $C_s$

## B.2 Input

Riportiamo qui a titolo di esempio un input tipico per il software OCTOPUS per una propagazione in tempo reale di uno stato elettronico eccitato.

```
#####.
CalculationMode = td
UnitsOutput = ev_angstrom
XYZCoordinates = "geometry.xyz"
ExperimentalFeatures = yes
BoxShape = sphere
Spacing = 0.135*angstrom
Radius = 6*angstrom
Output = geometry + density + forces + wfs_sqmod
OutputWfsNumber = "4-10"
OutputFormat = xyz + vtk
OutputMatrixElements = ks_multipoles
ConvRelDens = 1e-8
ExtraStates = 4
%Occupations
1.0|2|1.0|
%
MoveIons = yes
TDOutput = multipoles + geometry + energy + temperature + eigenvalues
OutputInterval = 1250
TDTimeStep = 0.0012/eV
TDMaxSteps = 200000
#####.
```

# Appendice C

## Filmati molecolari

Sono presentati nelle Figure C.1 e C.2 alcune istantanee dei filmati in tempo reale delle traiettorie nucleari per le propagazioni da posizione distorta fuori dal piano degli stati  $^1(n,\pi^*)$  e  $^1(\pi,\pi^*)$ , rispettivamente. La durata delle propagazioni è stata di 160 femtosecondi per entrambe.

Filmato in tempo reale della propagazione dello stato  $^1(n,\pi^*)$  da posizione  $\tilde{Q}_4$

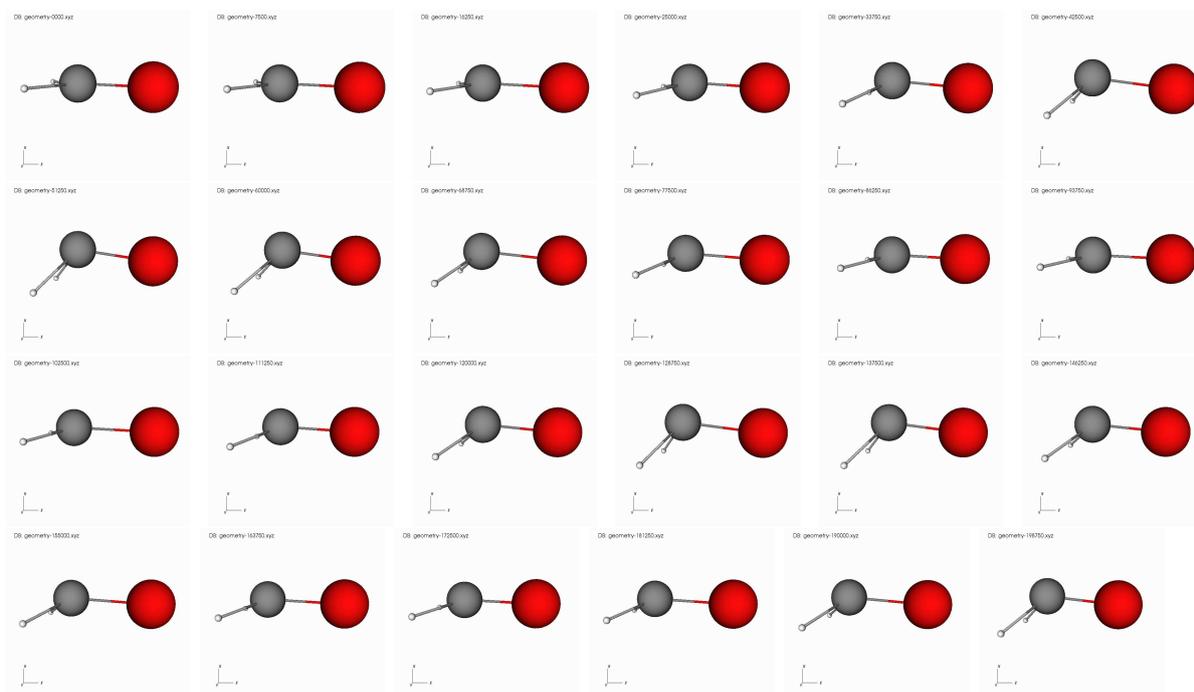


Figura C.1: Filmato molecolare della propagazione dello stato  $^1(n,\pi^*)$  da posizione distorta fuori dal piano  $\tilde{Q}_4$ . In rosso l'atomo di ossigeno, in grigio scuro l'atomo di carbonio e in bianco i due atomi di idrogeno. È possibile vedere la molecola rimanere in una configurazione nucleare piramidale durante il corso di tutta la propagazione, con un angolo medio di oscillazione di circa 34 gradi fuori dal piano, dove l'angolo fuori dal piano è definito come l'angolo formato fra il piano contenente gli atomi di idrogeno e carbonio e il piano contenente gli atomi di idrogeno e ossigeno

Filmato in tempo reale della propagazione dello stato  $^1(n,\pi^*)$  da posizione  $\tilde{Q}_4$

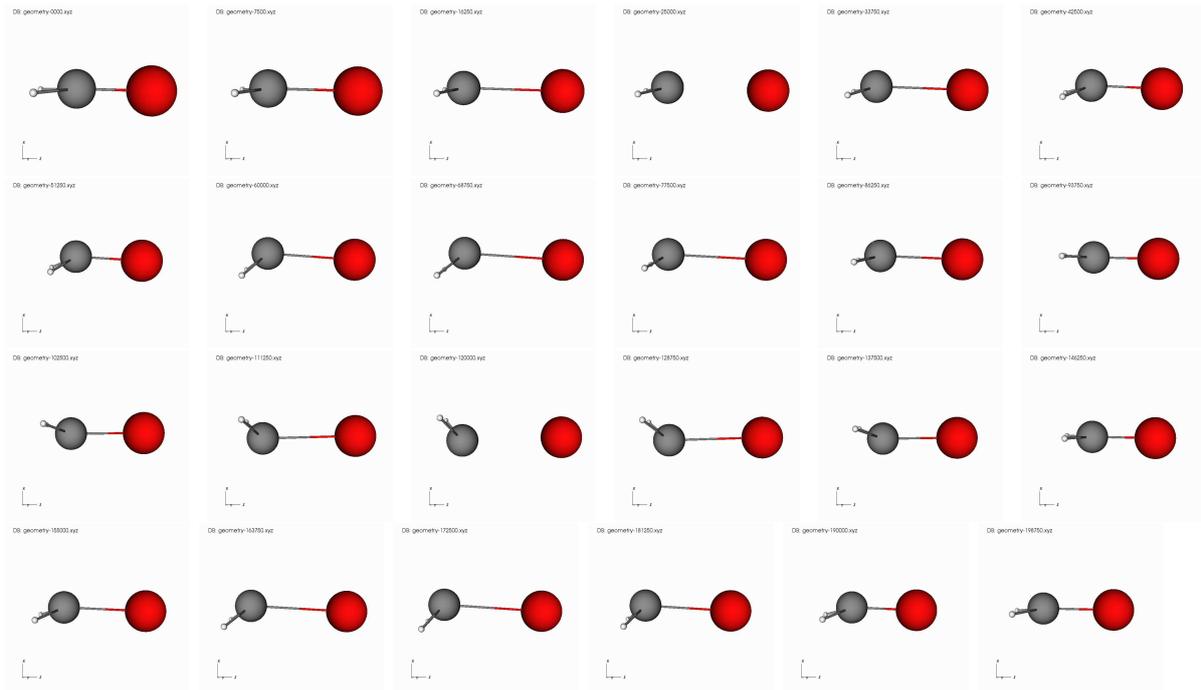


Figura C.2: Filmato molecolare della propagazione dello stato  $^1(\pi^*,\pi^*)$  da posizione distorta fuori dal piano  $\tilde{Q}_4$ . In rosso l'atomo di ossigeno, in grigio scuro l'atomo di carbonio e in bianco i due atomi di idrogeno. È possibile vedere la rapida repulsione fra carbonio e ossigeno che porta il legame ad allungarsi fino al 60% della lunghezza di equilibrio per lo stato fondamentale in meno di 20 fs. Assieme a questa oscillazione estrema del legame CO avviene però un fatto peculiare: la molecola si distorce cercando una configurazione piramidale, fino ad arrivare a 40 gradi fuori dal piano, per poi da lì intraprendere un moto simmetrico attorno agli zero gradi, fino ai -42 gradi e poi di nuovo sopra i 40.

# Appendice D

## Test di convergenza

Nel software OCTOPUS utilizzato per questo lavoro, le equazioni di Kohn-Sham sono discretizzate su una griglia finita nello spazio reale, dove le derivate vengono calcolate utilizzando un metodo alle differenze finite e gli integrali sono somme pesate sui punti di griglia. Risulta quindi importante assicurarsi che i conti siano convergenti rispetto ai parametri di questa griglia. L'errore associato all'approssimazione di densità locale (LDA) e all'utilizzo degli pseudopotenziali è dell'ordine del decimo di eV. È opportuno quindi scegliere uno spacing della griglia tale per cui le differenze di energia totale subiscono variazioni minori di 0.1 eV. Un altro parametro importante da valutare è il volume della griglia, che dev'esser sufficientemente grande da contenere gli orbitali di Kohn-Sham da propagare. Fissato lo spacing viene quindi valutata la convergenza dell'energia totale anche rispetto, in questo caso, al raggio della scatola sferica. In Figura D.1 sono mostrate le curve di convergenza dell'energia totale al variare dello spacing e del raggio della scatola. Il parametro di spacing è stato scelto di  $0.135\text{\AA}$ , mentre il diametro della scatola sferica è stato scelto di  $6\text{\AA}$ . Per quanto riguarda la propagazione in tempo reale, il time-step della propagazione è correlato con lo spacing della griglia tramite la formula di interpolazione [Andrade et al., 2009]

$$dt = 0.0426 - 0.207dr + 0.808dr^2, \quad (\text{D.1})$$

dove  $dr$  è lo spacing della griglia e  $dt$  l'estremo superiore del time-step per la stabilità della propagazione.

Il time-step è stato scelto di 0.008 femtosecondi e ogni sistema è stato propagato per un totale di 160 fs.

Curve di convergenza dell'energia totale per i parametri di spacing e raggio della griglia di simulazione

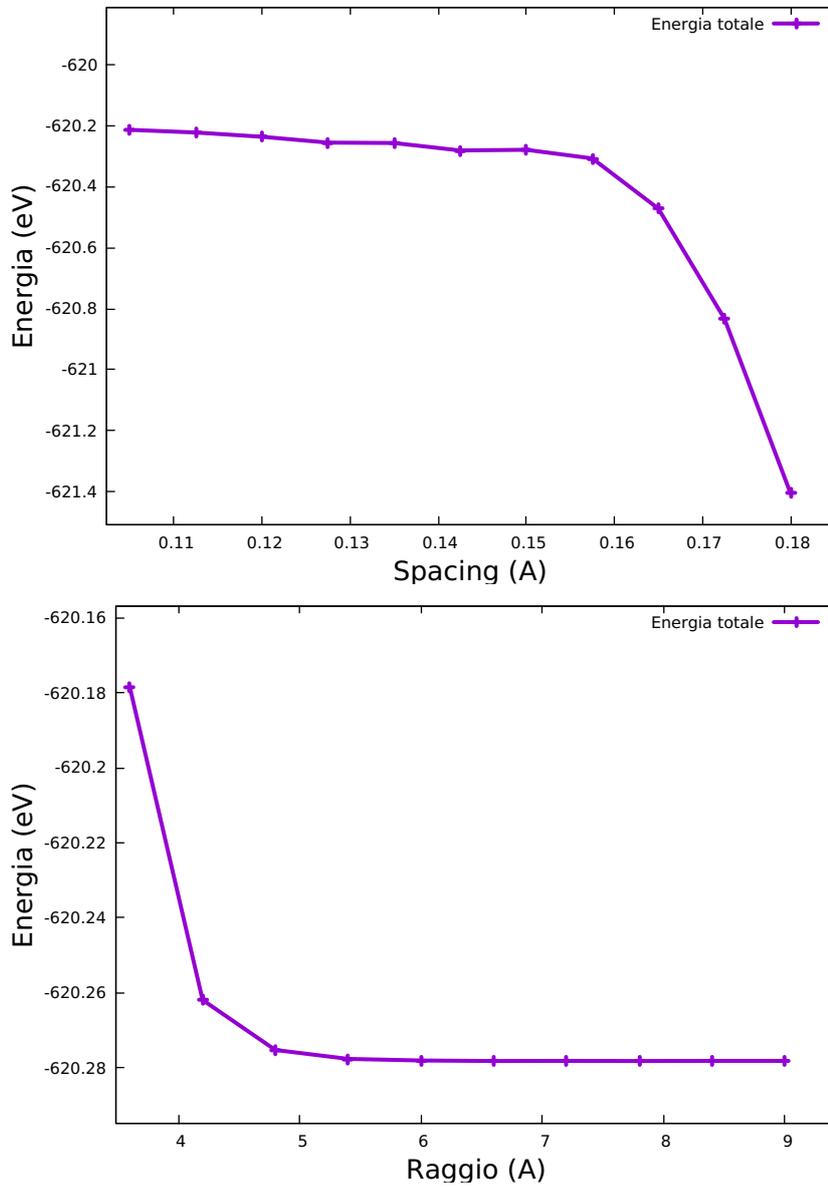


Figura D.1: Convergenza dell'energia totale al variare dello spacing della griglia (in alto) e del raggio della griglia (in basso)

# Bibliografia

- [Almbladh and von Barth, 1985] Almbladh, C.-O. and von Barth, U. (1985). Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Physical Review B*, 31(6):3231.
- [Andrade et al., 2009] Andrade, X., Castro, A., Zueco, D., Alonso, J., Echenique, P., Falceto, F., and Rubio, A. (2009). Modified ehrenfest formalism for efficient large-scale ab initio molecular dynamics. *Journal of chemical theory and computation*, 5(4):728–742.
- [Angeli et al., 2005] Angeli, C., Borini, S., Ferrighi, L., and Cimiraglia, R. (2005). A casscf theoretical study of the vibrational frequencies and structure of formaldehyde, acetaldehyde and acetone valence excited states. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 718(1-3):55–69.
- [Atkins and Friedman, 2011] Atkins, P. W. and Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press.
- [Bitzek et al., 2006] Bitzek, E., Koskinen, P., Gähler, F., Moseler, M., and Gumbusch, P. (2006). Structural relaxation made simple. *Physical review letters*, 97(17):170201.
- [Bornemann et al., 1996] Bornemann, F. A., Nettesheim, P., and Schütte, C. (1996). Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics. *The Journal of chemical physics*, 105(3):1074–1083.
- [Bruna et al., 1997] Bruna, P. J., Hachey, M. R., and Grein, F. (1997). Benchmark ab initio calculations of formaldehyde, h2co. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 400:177–221.
- [Casida, 1995] Casida, M. E. (1995). Time-dependent density functional response theory for molecules. In *Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I)*, pages 155–192. World Scientific: Singapore, 1995; Vol. 1.
- [Castro et al., 2006] Castro, A., Appel, H., Oliveira, M., Rozzi, C. A., Andrade, X., Lorenzen, F., Marques, M. A., Gross, E., and Rubio, A. (2006). octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory. *physica status solidi (b)*, 243(11):2465–2488.
- [Castro et al., 2004] Castro, A., Marques, M. A., and Rubio, A. (2004). Propagators for the time-dependent kohn–sham equations. *The Journal of chemical physics*, 121(8):3425–3433.

- [Clouthier and Ramsay, 1983] Clouthier, D. and Ramsay, D. (1983). The spectroscopy of formaldehyde and thioformaldehyde. *Annual Review of Physical Chemistry*, 34(1):31–58.
- [Colle et al., 1978] Colle, R., Montagnani, R., Riani, P., and Salvetti, O. (1978). Calculation of some electronic excited states of formaldehyde. *Theoretica chimica acta*, 49(1):37–44.
- [Council et al., 2014] Council, N. R. et al. (2014). *Review of the formaldehyde assessment in the National Toxicology Program 12th report on Carcinogens*. National Academies Press.
- [Dallos et al., 2001] Dallos, M., Müller, T., Lischka, H., and Shepard, R. (2001). Geometry optimization of excited valence states of formaldehyde using analytical multireference configuration interaction singles and doubles and multireference averaged quadratic coupled-cluster gradients, and the conical intersection formed by the 1 1 b 1 ( $\sigma$ - $\pi^*$ ) and 2 1 a 1 ( $\pi$ - $\pi^*$ ) states. *The Journal of Chemical Physics*, 114(2):746–757.
- [David, 1973] David, M. B. (1973). *Group Theory and Chemistry*. Dover Publications.
- [Del Bene et al., 1998] Del Bene, J. E., Gwaltney, S. R., and Bartlett, R. J. (1998). Base properties of h2co in the excited state. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(26):5124–5127.
- [Dieke, 1934] Dieke, K. (1934). The structure of the ultraviolet absorption spectrum of formaldehyde. i. *Physical review*, 45(1):4.
- [Engel and Dreizler, 2013] Engel, E. and Dreizler, R. M. (2013). *Density functional theory*. Springer.
- [Eschrig, 1996] Eschrig, H. (1996). *The fundamentals of density functional theory*, volume 32. Springer.
- [Fermi, 1927] Fermi, E. (1927). Atti rentes accad. *Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Fis, Mat. Natur*, 6:602.
- [Foresman et al., 1992] Foresman, J. B., Head-Gordon, M., Pople, J. A., and Frisch, M. J. (1992). Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(1):135–149.
- [Frank et al., 1998] Frank, I., Hutter, J., Marx, D., and Parrinello, M. (1998). Molecular dynamics in low-spin excited states. *The Journal of chemical physics*, 108(10):4060–4069.
- [Giuliani and Vignale, 2005] Giuliani, G. and Vignale, G. (2005). *Quantum theory of the electron liquid*. Cambridge University Press.
- [Hachey et al., 1996] Hachey, M., Bruna, P., and Grein, F. (1996). The spectroscopy of formaldehyde: Iii. out-of-plane potentials and geometry optimizations for singlet states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 176(2):375–384.

- [Hachey and Grein, 1996] Hachey, M. and Grein, F. (1996). The important role of  $1(\pi, \pi^*)$  in the uv absorption spectrum of formaldehyde, as shown by ab initio mr ci studies. *Chemical physics letters*, 256(1-2):179–184.
- [Hachey et al., 1995] Hachey, M. R., Bruna, P. J., and Grein, F. (1995). Spectroscopy of formaldehyde. 1. ab initio studies on singlet valence and rydberg states of planar h2co, with emphasis on  $1(\pi, \pi)$  and  $1(\sigma, \pi)$ . *The Journal of Physical Chemistry*, 99(20):8050–8057.
- [Hohenberg and Kohn, 1964] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Density functional theory (dft). *Phys. Rev*, 136:B864.
- [Kohn and Sham, 1965] Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133.
- [Lin et al., 2010] Lin, C.-K., Li, M.-C., Yamaki, M., Hayashi, M., and Lin, S. H. (2010). A theoretical study on the spectroscopy and the radiative and non-radiative relaxation rate constants of the  $s_0 1 a_1 - s_1 1 a_2$  vibronic transitions of formaldehyde. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(37):11432–11444.
- [Lupieri et al., 2010] Lupieri, P., Ippoliti, E., Altoe, P., Garavelli, M., Mwalaba, M., and Carloni, P. (2010). Spectroscopic properties of formaldehyde in aqueous solution: Insights from car- parrinello and tddft/caspt2 calculations. *Journal of chemical theory and computation*, 6(11):3403–3409.
- [Marx and Hutter, 2009] Marx, D. and Hutter, J. (2009). *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press.
- [Mentall et al., 1971] Mentall, J., Gentieu, E., Krauss, M., and Neumann, D. (1971). Photoionization and absorption spectrum of formaldehyde in the vacuum ultraviolet. *The Journal of Chemical Physics*, 55(12):5471–5479.
- [Merchán and Roos, 1995] Merchán, M. and Roos, B. O. (1995). A theoretical determination of the electronic spectrum of formaldehyde. *Theoretica chimica acta*, 92(4):227–239.
- [Moule and Walsh, 1975] Moule, D. and Walsh, A. (1975). Ultraviolet spectra and excited states of formaldehyde. *Chemical Reviews*, 75(1):67–84.
- [Perdew and Zunger, 1981] Perdew, J. P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048.
- [Read, 1935] Read, Pp. xiv + 703. London: G. Bell & Sons, L. . s. d. (1935). A textbook of organic chemistry, historical, structural, and economic. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 54(39):875–875.
- [Runge and Gross, 1984] Runge, E. and Gross, E. K. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997.

- [Silva-Junior et al., 2008] Silva-Junior, M. R., Schreiber, M., Sauer, S. P., and Thiel, W. (2008). Benchmarks for electronically excited states: Time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. *The Journal of chemical physics*, 129(10):104103.
- [Snyder et al., 1969] Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman, B., and Palmer, P. (1969). Microwave detection of interstellar formaldehyde. *Physical Review Letters*, 22(13):679.
- [Strickler and Barnhart, 1982] Strickler, S. and Barnhart, R. (1982). Absolute vibronic intensities in the 1a<sub>2</sub> ← 1a<sub>1</sub> absorption spectrum of formaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(4):448–455.
- [Strubbe et al., 2012] Strubbe, D. A., Lehtovaara, L., Rubio, A., Marques, M. A., and Louie, S. G. (2012). Response functions in tddft: Concepts and implementation. In *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, pages 139–166. Springer.
- [Thomas, 1927] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548.
- [Troullier and Martins, 1991] Troullier, N. and Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3):1993.
- [Ullrich, 2011] Ullrich, C. A. (2011). *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*. Oxford University Press, Oxford.
- [van Leeuwen, 1999] van Leeuwen, R. (1999). Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory. *Physical review letters*, 82(19):3863.
- [Walzl et al., 1987] Walzl, K., Koerting, C., and Kuppermann, A. (1987). Electron-impact spectroscopy of acetaldehyde. *The Journal of chemical physics*, 87(7):3796–3803.
- [Wilson et al., 1992] Wilson, S., Decius, J. C., Cross, P. C., et al. (1992). *Molecular vibrations*. Plenum Press.

# Ringraziamenti

Vorrei innanzitutto ringraziare la prof.ssa Beatrice Fraboni e la prof.ssa Elisa Molinari per avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro presso le strutture del centro ModenaS3 dell'Istituto di Nanoscienze del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Un ringraziamento sentito va ai dott. Carlo Andrea Rozzi e dott. Stefano Pittalis, per la loro guida e la fiducia mostratami durante quest'anno di lavoro.

Un ringraziamento importante ad Alberto, per la sua pazienza nel sopportare le mie vaghe domande sui massimi sistemi e senza il quale sarei stato completamente perso nei miei giorni da neofita di TDDFT. Un ringraziamento anche a Jacopo per il suo supporto teorico e pratico non indifferente. Vorrei ringraziare soprattutto Maria Celeste per avermi permesso di mantenere un barlume di sanità mentale in questi mesi modenese e per il suo inestimabile supporto.

In ultimo, ma non meno importante, vorrei ringraziare tutte le persone che mi *sopportano* più o meno quotidianamente, che per qualche misteriosa ragione credono in me e quelle che anche a distanza mi forniscono tutta l'energia necessaria per andare avanti, senza le quali non sarei stato in grado di realizzare niente di ciò che è presentato in questo documento o qualsiasi altra cosa io combini, nel bene e nel male, nel mio girovagare inconsulto su questo pianeta. Voi sapete chi siete.