

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

STEFANO POLEZZO

**Un procedimento di minimizzazione diretta  
dell'energia di una molecola per mezzo di una  
trasformazione ortogonale della base e sue relazioni  
con altri procedimenti**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.5, p. 438–444.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1975\\_8\\_59\\_5\\_438\\_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_5_438_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica.** — *Un procedimento di minimizzazione diretta dell'energia di una molecola per mezzo di una trasformazione ortogonale della base e sue relazioni con altri procedimenti* (\*). Nota di STEFANO POLEZZO, presentata (\*\*) dal Socio M. SIMONETTA.

SUMMARY. — The minimization method previously proposed for closed and open shell molecules and for multiconfiguration self-consistent-field theory is briefly reviewed and a comparison is made of the stationary energy conditions worked out by this method with those worked out by other methods.

# 1. INTRODUZIONE

In due articoli precedenti [1 a,b] è stato proposto un procedimento di minimizzazione diretta dell'energia elettronica di una molecola; esso è stato sviluppato per sistemi a strato chiuso ed aperto [1 a] ed esteso poi al caso generale della teoria del campo autoconsistente a più configurazioni comprendendo sia lo stato fondamentale che gli stati eccitati di una molecola qualsiasi [1 b]. In questo procedimento il concetto informatore è quello di usare una opportuna matrice ortogonale per trasformare un insieme ortonormale di vettori in un altro insieme ortonormale della stessa dimensione, diciamo  $m$ . La matrice ortogonale  $U(X)$  usata è della forma

$$U(X) = -I_m + 2(I + X - \tilde{X})^{-1},$$

essa dipende dagli  $m(m-1)/2$  elementi della matrice emisimmetrica  $S = X - \tilde{X}$ , essendo  $X$  una matrice del tutto arbitraria. Questa trasformazione viene applicata agli orbitali di base in modo tale da raggiungere, per iterazioni successive, il minimo della superficie dell'energia muovendo lungo la direzione del gradiente, nello spazio le cui coordinate sono gli elementi della matrice emisimmetrica  $S$ , che costituiscono appunto le variabili indipendenti.

Si è usata l'approssimazione di esprimere gli  $n$  orbitali molecolari  $\{A_1, A_2, \dots, A_r, \dots\}$  come combinazione lineare di  $m$  orbitali atomici,  $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m\}$  (che per brevità verranno indicati con  $r, s, t, u, \dots$ ). Supponendo che gli orbitali atomici costituiscano un insieme ortonormale per cui

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = I_m,$$

(\*) Centro del C.N.R. «Relazioni fra struttura e reattività chimica» via Golgi, 19, 20133 Milano.

(\*\*) Nella seduta del 15 novembre 1975.

la trasformazione viene applicata nel modo seguente,

$$(1) \quad |A\rangle = |\alpha\rangle T \rightarrow |\bar{A}\rangle = |\alpha\rangle \bar{T} \quad \text{con} \quad \bar{T} = UT,$$

dove  $T$  è la matrice rettangolare  $m \times n$  le cui colonne sono formate con i coefficienti degli orbitali atomici che costituiscono gli orbitali molecolari. Come si vede, la trasformazione (1) conserva la proprietà di ortonormalizzazione degli orbitali molecolari, poiché  $\bar{T}^t \bar{T} = T^t T = I_n$ .

Iterando fino a che il gradiente si annulla si arriva a determinare il punto in cui l'energia è minima o quanto meno stazionaria. Le condizioni di stazionarietà possono essere scritte in modo esplicito e in questa Nota ci proponiamo di confrontare le nostre equazioni con quelle corrispondenti ottenute nel contesto di altri procedimenti di minimizzazione. Due caratteristiche salienti del procedimento proposto sono: 1) la sicura convergenza, dato che nella ricerca del minimo si fa uso del gradiente per cui il procedimento è certamente stabile; 2) la conservazione rigorosa delle condizioni di ortonormalizzazione degli orbitali durante tutto il processo iterativo, per cui gli spostamenti vengono fatti restando sempre sulla ipersuperficie data dalla intersezione della ipersuperficie dell'energia con quella dei vincoli.

L'esposizione verrà suddivisa in due parti: nella prima verrà esaminata la teoria riguardante i sistemi a strato chiuso ed aperto; nella seconda verrà presa in esame la teoria del campo autoconsistente a più configurazioni.

## 2. SISTEMI A STRATO CHIUSO ED APERTO

Lo stato fondamentale di una molecola a più strati, chiusi ed aperti, può essere rappresentato con una funzione d'onda espressa come combinazione lineare di determinanti di Slater  $D_p$

$$\Psi = \sum_p d_p D_p,$$

i determinanti  $D_p$  sono formati con un insieme dato di orbitali ortonormali e i coefficienti  $d_p$  sono determinati in modo che la  $\Psi$  risulti autofunzione degli operatori di spin  $S^2$  e  $S_z$ , con la molteplicità richiesta dalla simmetria dello stato e, naturalmente, sono normalizzati, cioè  $\sum d_p^2 = 1$ .

In corrispondenza alla funzione d'onda precedente l'energia elettronica  $E$  dello stato fondamentale per un sistema a più strati può essere espressa nel modo seguente

$$(2) \quad E = \sum_{i=1}^{n_s} v_i \operatorname{tr}(f R_i) + \sum_{i \leq j}^{n_s} \frac{v_i v_j}{1 + \delta_{ij}} \operatorname{tr}(R_i G_{ij}(R_j)),$$

dove  $i$  e  $j$  denotano gli strati in numero di  $n_s$  e  $v_i$  il loro numero di occupazione (anche non intero, o  $0 < v_i \leq 2$ );  $R_i$  è la matrice densità relativa allo strato  $i$ .  $f$  denota la matrice degli integrali monoelettronici e  $G_{ij}(R_j)$  la matrice di

interazione bielettronica di elementi

$$[G_{ij}(R_j)]_{rs} = \sum_{t,u}^m R_{jtu} g_{ru,st}^{ij} \quad \text{con} \quad g_{ru,st}^{ij} = a_{ij} \langle ru | st \rangle - b_{ij} \langle ru | ts \rangle,$$

$a_{ij}$  e  $b_{ij}$  sono delle costanti di accoppiamento fra gli strati (in generale saranno funzione dei coefficienti  $d_p$ ) e gli integrali sono tutti su orbitali atomici. Supponendo che la base atomica sia ortonormalizzata, le matrici densità devono essere idempotenti e mutuamente esclusive, precisamente

$$R_i^\dagger = R_i, \quad R_i^2 = R_i, \quad R_i R_j = \delta_{ij} R_i, \quad \text{tr } R_i = n_i \quad (i, j = 1, \dots, n_s),$$

dove  $n_i$  rappresenta il numero degli orbitali con numero di occupazione  $v_i$  che formano lo strato  $i$ .

Operando in questo modo l'intero spazio di dimensione  $m$  degli orbitali (atomici) di base viene ad essere suddiviso in  $n_s$  varietà (o sottospazi) ciascuna di dimensione  $n_i$ , avendo come sostegno gli  $n_i$  orbitali ortogonali con numero di occupazione  $v_i$  ed essendo individuata dal corrispondente operatore di proiezione  $R_i$ . Anche la varietà degli orbitali vuoti (in numero di  $n_v = m - \sum n_i$ , numero di occupazione  $v_v = 0$ ) è individuata dall'operatore di proiezione  $R' = I_m - \sum R_i$  (con  $\text{tr } R' = n_v$ ), che definisce il cosiddetto sottospazio complementare, essendo  $R' R_i = R_i R' = 0$  ( $i = 1, \dots, n_s$ ).

Ciascun operatore di proiezione  $R_i$  costituisce l'invariante fondamentale della varietà ad esso associata, essendo infatti invariante rispetto ad una qualsiasi trasformazione unitaria fra gli orbitali della varietà; di questa stessa invarianza godono, naturalmente, anche l'energia totale (2) e la funzione d'onda che rappresenta il sistema. Pertanto, il problema che si deve affrontare non è tanto quello di determinare esplicitamente gli orbitali di ciascuna varietà, ma piuttosto quello di determinare una suddivisione dello spazio totale in sottospazi mutuamente ortogonali in modo tale che l'energia risulti stazionaria rispetto a piccole variazioni che mescolano fra loro gli orbitali dei vari sottospazi (naturalmente rispettando i vincoli di ortogonalità).

Applicando la trasformazione (1) e minimizzando direttamente l'espressione che risulta dalla (2) sostituendo in essa le matrici densità trasformate  $\bar{R}_i = U R_i U^\dagger$ , la condizione di stazionarietà dell'energia risulta essere espressa dalla

$$(3) \quad \sum_{i=1}^{n_s} h_i \bar{R}_i = \sum_{i=1}^{n_s} \bar{R}_i h_i,$$

dove  $h_i$  sono le hamiltoniane efficaci così definite

$$h_i = v_i \left[ f + \sum_{j=1}^{n_s} v_j G_{ij}(\bar{R}_j) \right].$$

È immediato dimostrare che a partire da queste condizioni si possono ricavare

le relazioni

$$(4a) \quad \bar{R}' h_i \bar{R}_i = 0 \quad (i = 1, \dots, n_s)$$

$$(4b) \quad \bar{R}_j (h_i - h_j) \bar{R}_i = 0 \quad (i \neq j, i, j = 1, \dots, n_s),$$

e, viceversa, a partire dalle (4) si può ricavare la (3). Usando un linguaggio geometrico possiamo dire che le (4) sono le proiezioni della matrice (3) sulle intersezioni dei vari sottospazi presenti. Una matrice può essere individuata dalla sua espressione, nel nostro caso la (3), oppure dall'insieme delle sue proiezioni sui sottospazi e sulla intersezioni dei sottospazi stessi, nel nostro caso le (4) (qui esistono solo le proiezioni sulle intersezioni). La scomposizione di una matrice in tutte le sue possibili proiezioni è determinata in modo univoco e la condizione necessaria e sufficiente perchè due matrici siano uguali è che siano uguali tutte le loro corrispondenti proiezioni (cioè  $A = B \leftrightarrow R_i A R_j = R_i B R_j$ ,  $i, j = 1, \dots, n_s + 1$ :  $i$  e  $j$  comprendono qui anche la varietà non occupata). In definitiva, quindi, si può concludere che la (3) è equivalente alle (4).

Nei lavori pubblicati da Hirao [2 a, b], nell'ambito della teoria del campo autoconsistente tipo Hartree-Fock, si dimostra che le relazioni (4) rappresentano le condizioni variazionali corrette, per le quali è verificata anche la condizione di hermitianità dei moltiplicatori di Lagrange  $\eta_{rs}$ : esse equivalgono alle seguenti equazioni del tipo di Fock (nella base degli orbitali molecolari: per la definizione degli operatori  $F_r$  si rimanda ai lavori citati)

$$F_r A_r = \sum_{s=1}^{n_t} A_s \eta_{sr}, \quad \left( r = 1, \dots, n_t, \text{ essendo } n_t = \sum_i n_i \right)$$

$$\text{con la condizione } \eta_{rs} = \eta_{rs}^*.$$

Le (4) costituiscono dunque le condizioni necessarie a cui devono soddisfare gli orbitali per essere ottimizzati secondo la teoria del campo autoconsistente: le (4a) corrispondono alle condizioni variazionali fra la varietà degli orbitali virtuali e quelle degli orbitali occupati (una per ciascun strato); le (4b) corrispondono alle condizioni variazionali fra le varietà degli orbitali occupati.

Dalla (3) moltiplicando per  $R_j$ , ad esempio, si ha (per semplicità si tralascia di scrivere il soprassegno sulle matrici densità)

$$\left( h_j - \sum_{i=1}^{n_s} R_i h_i \right) R_j = 0: \quad (j = 1, \dots, n_s)$$

questa relazione rappresenta il caso particolare per  $\lambda_{ij} = 1$  della condizione variazionale generale data da Hirao nei lavori citati (e usata poi nella costruzione di una espressione generale dell'operatore di accoppiamento del campo autoconsistente). Essa è anche un caso particolare di una analoga equazione variazionale data da Morikawa [2c]. Quando la precedente equazione è soddisfatta l'energia del sistema risulta dunque minimizzata rispetto ai mescolamenti dei tipi definiti sopra fra gli orbitali delle varietà presenti.

Nel caso di un solo strato la (3) si riduce alla condizione di commutabilità  $R_1 h_1 = h_1 R_1$ : essendo  $R_1$  idempotente questa equazione equivale alla equazione di Roothan  $h_1 T = TE$ , con  $E = T^\dagger h_1 T$ , a cui devono soddisfare gli orbitali per essere ottimizzati [3].

Un secondo esempio della teoria generale sopra richiamata si ha nel lavoro di Binkley e Pople [4]. Questi autori prendono in considerazione tre sottospazi: quello degli orbitali occupati due volte (varietà D con  $v_D = 2$ ;  $i = 1$ ), quello degli orbitali occupati una volta (varietà S con  $v_S = 1$ ;  $i = 2$ ) e quello degli orbitali vuoti (varietà E con  $v_E = 0$ ). Le condizioni necessarie e sufficienti che essi ricavano nell'ambito della teoria del campo autoconsistente tipo Hartree-Fock sono espresse dalla tre condizioni matriciali (le  $F^{AB}$  sono matrici rettangolari espresse nella base degli orbitali molecolari: per i dettagli si rimanda al lavoro citato)

$$F^{DE} = 0, \quad F^{SE} = 0, \quad F^{DS} = 0.$$

Nello schema della teoria della minimizzazione diretta richiamata sopra queste condizioni, nella base degli orbitali atomici, sono espresse da

$$R' h_D R_D = 0, \quad R' h_S R_S = 0, \quad R_D (h_S - h_D) R_S = 0,$$

che, ovviamente, risultano coincidere con le precedenti. Per quanto detto sopra queste tre relazioni sono equivalenti alla (3) con  $n_s = 2$ .

### 3. TEORIA A PIÙ CONFIGURAZIONI

Introducendo l'interazione fra configurazioni  $\Phi_l$  la funzione d'onda per lo stato elettronico  $s$  del sistema viene espressa come combinazione lineare di  $n_c$  configurazioni

$$(5) \quad \Psi^{(s)} = \sum_{l=1}^{n_c} a_l^{(s)} \Phi_l, \quad (s = 1, \dots, n_c)$$

con la condizione di ortonormalizzazione  $\langle \Psi^{(s)} | \Psi^{(s')} \rangle = \delta_{ss'}$ . L'ottimizzazione deve essere eseguita rispetto sia ai coefficienti  $a_l^{(s)}$  dello sviluppo (5) che ai coefficienti  $T_{rs}$  degli orbitali molecolari formanti le configurazioni  $\Phi_l$ .

Nella base degli orbitali atomici l'energia può essere scritta nella forma [3, 1b]:

$$(6) \quad E^{(s)} = \text{tr} (P_1^{(s)ao} f) + \frac{1}{2} \text{tr} (P_2^{(s)ao} g),$$

dove  $P_1^{(s)ao}$  e  $P_2^{(s)ao}$  sono, rispettivamente, la matrice densità a una particella (o ridotta del 1° ordine) e la matrice densità a due particelle (o ridotta del 2° ordine). Queste due matrici hanno una dipendenza del 2° ordine dai coefficienti  $a_l^{(s)}$  dello sviluppo (5) e rispettivamente del 2° e 4° ordine dai coeffi-

cienti  $T_{rs}$  degli orbitali molecolari; sono legate fra loro dalla relazione

$$P_{1rs}^{(s)ao} = (n_e - 1) \sum_{t=1}^m P_{2rt, st}^{(s)ao},$$

dove  $n_e$  è il numero degli elettroni del sistema.  $f$  è la matrice degli integrali monoelettronici e  $g$  la ipermatrice degli integrali bielettronici  $\langle rs | tu \rangle$ .

I coefficienti ottimali  $a_i^{(s)}$  associati all'energia  $E^{(s)}$  dello stato  $s$  ( $s = 1, \dots, n_e$ ) si determinano risolvendo le equazioni secolari

$$H^a a^{(s)} = E^{(s)} a^{(s)},$$

dove  $H^a$  è la matrice di elementi  $H_{ll'}^a = \langle \Phi_l | H | \Phi_{l'} \rangle$ . Una volta fissati i valori dei coefficienti  $a_i^{(s)}$  dello stato  $s$ , i coefficienti  $T_{rs}$  degli orbitali molecolari si determinano minimizzando direttamente l'energia (6), con l'impiego di una trasformazione del tipo (1), in base alle condizioni di stazionarietà

$$(7) \quad V^{(s)\dagger} = V^{(s)},$$

dove  $V$  è la matrice di elementi (omettendo l'indice di stato  $s$ )

$$V_{rs} = (fP_1^{(s)ao})_{rs} + \sum_{t=1}^m (gP_2^{(s)ao})_{rt, st} \quad (r, s = 1, \dots, m).$$

La matrice  $V$  può essere espressa come somma di due prodotti di matrici nel modo seguente:

$$V = V_1 T^\dagger + Z T^\dagger,$$

dove le matrici  $V_1$  e  $Z$  sono definite in [1 b], ma la loro espressione esplicita non è qui necessaria: basti dire che  $V_1$  rappresenta il contributo monoelettronico e  $Z$  quello bielettronico.

Quando la (7) è verificata si ottiene allora un valore ottimizzato dell'energia per lo stato  $s$ , che è una approssimazione per eccesso del valore vero.

Nella formulazione generale della teoria del campo autoconsistente a più configurazioni sviluppata da McWeeny [3] le equazioni a cui devono soddisfare gli orbitali per essere ottimizzati sono espresse dalla

$$(8) \quad V_1 + Z = T\epsilon,$$

dove  $\epsilon$  è la matrice dei moltiplicatori di Lagrange che deve essere hermitiana. Come si vede la connessione con i risultati richiamati sopra è immediata: la matrice  $V$  coincide con la matrice  $T\epsilon T^\dagger$  e la uguaglianza (7) traduce allora la condizione di hermitianità dei moltiplicatori di Lagrange.

Sempre nell'ambito della teoria del campo autoconsistente tipo Hartree-Fock, nella formulazione sviluppata da Hinze [5] (e nello stesso ordine di idee anche da Das e Wahl [6]) le condizioni di ottimizzazione a cui devono

soddisfare gli orbitali  $A_r$  ( $r = 1, \dots, m$ ) sono espresse dalle seguenti equazioni del tipo di Fock (per la definizione degli operatori  $F_{rt}$  si rimanda al rif. [5])

$$(9) \quad \sum_{t=1}^m F_{rt} A_t = \sum_{t=1}^m A_t \eta_{tr} \quad (r = 1, \dots, m),$$

che, come si vede, sono  $m$  equazioni accoppiate fra loro. E ciò in corrispondenza a ciascuno degli stati elettronici  $s$  del sistema. Tenuto conto delle definizioni dei simboli e del fatto che nella (8) la base è costituita dagli orbitali atomici mentre nella (9) è costituita da tutti gli orbitali molecolari (per cui, ad esempio,  $\eta = T\varepsilon T^\dagger$ ), è facile vedere che il sistema di equazioni (9) altro non è che la espressione delle componenti dell'equazione matriciale (8). Hinze dimostra che il verificarsi delle condizioni di hermitianità

$$(10) \quad \eta_{sr} = \eta_{rs}^*$$

dei moltiplicatori di Lagrange costituisce la condizione necessaria e sufficiente perché sia soddisfatto il sistema (9).

È immediato far vedere che, nella base degli orbitali molecolari, la matrice  $\eta$  altro non è che la matrice  $V$  della teoria della minimizzazione diretta richiamata sopra: si può pertanto concludere che la condizione di stazionarietà (7) esprime la condizione di hermitianità della matrice  $V$  è equivalente, nel contesto della teoria del campo autoconsistente tipo Hartree-Fock, alla soluzione del sistema di equazioni (9) per la ottimizzazione degli orbitali molecolari.

#### 4. CONCLUSIONI

Sulla base di quanto sopra esposto si può concludere che le condizioni di stazionarietà che vengono ad essere soddisfatte nell'ambito del procedimento di minimizzazione diretta dell'energia sono del tutto equivalenti alle corrispondenti equazioni di ottimizzazione nell'ambito della teoria del campo autoconsistente tipo Hartree-Fock. E ciò sia in assenza che in presenza di interazione fra configurazioni.

#### RIFERIMENTI

- [1] a) S. POLEZZO (1975) - « Theoret. Chim. Acta (Berlin) », 38, 211; b) S. POLEZZO (1975) - « Theoret. Chim. Acta (Berlin) », 40, 245.
- [2] a) K. HIRAO e H. NAKATSUJI (1973) - « J. Chem. Phys. », 59, 1457; b) K. HIRAO (1974) - « J. Chem. Phys. », 60, 3215; c) T. MORIKAWA (1975) - « Chem. Phys. Letters », 32, 521.
- [3] R. MCWEENY e B. T. SUTCLIFFE (1969) - *Methods of molecular quantum mechanics* (London, New York, Academic Press).
- [4] J. S. BINKLEY e A. J. POPL (1974) - « Mol. Phys. », 28, 1423.
- [5] J. HINZE (1973) - « J. Chem. Phys. », 59, 6424.
- [6] a) G. DAS e A. C. WAHL (1972) - « J. Chem. Phys. », 56, 1769; b) G. DAS (1973) - « J. Chem. Phys. », 58, 5104.