

15/1073/4

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Scienze Chimiche

Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche

VIII Ciclo

**DESCRIZIONE DI FENOMENI DI FOTOASSORBIMENTO E
FOTOEMISSIONE CON LA TEORIA DEL FUNZIONALE
DENSITA'**

Dottorando:

dott. Mauro Stener

Relatore:

Prof. Piero Decleva

(Universita' di Trieste)

Piero Decleva

Coordinatore:

Prof. Vinicio Galasso

(Universita' di Trieste)

Vinicio Galasso

Anni Accademici

1992/93 - 1993/94 - 1994/95



INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Generalita' sulle spettroscopie elettroniche di fotoionizzazione e fotoeccitazione	1
1.2. Metodi teorici per la descrizione di spettri elettronici	4
1.3 Scopo della tesi	6
2. TEORIA DEL FUNZIONALE DENSITA' (DFT).	8
2.1. Teoremi fondamentali della DFT.	8
2.2. Le equazioni di Kohn-Sham.	9
2.3. Il potenziale V_{XC}	12
2.4. Trattamento degli stati eccitati.	13
2.4.1. Potenziali di ionizzazione	13
2.4.2. Eccitazioni: energie ed intensita'.	15
2.4.3. Calcolo della sezione d'urto con la funzione d'onda nel continuo.	17
2.4.4. Calcolo della sezione d'urto con la tecnica Stieltjes Imaging (ST).	18
3. TEORIA DI DIPENDENTE DAL TEMPO (TDLDA)	22
3.1 TDLDA-Time Dependent Local Density Approximation.	22
4. METODI COMPUTAZIONALI.	26
4.1. Formulazione molecolare LCAO: il codice ADF.	26
4.2. Calcoli LCAO di forze dell'oscillatore di eccitazioni.	28
4.3. Calcolo dei profili di sezione d'urto con la tecnica ST.	29
4.3.1. Pseudospettro variazionale	30
4.3.2. Pseudospettro principale	32
4.3.3. Raccordo continuo delle derivate di Stieltjes.	33

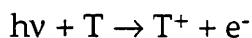
4.4. Risoluzione delle equazioni atomiche di Kohn-Sham	33
4.4.1. Equazioni KS atomiche: stati legati.	34
4.4.2. Spettro continuo.	37
4.5. Metodo numerico del TDLDA atomico.	38
4.5.1. Equazione non omogenea.	39
4.5.2. Descrizione accurata delle serie Rydberg.	40
4.5.3. Miglioramento del fitting asintotico.	42
4.5.4. Calcolo del potenziale SCF.	45
4.5.5. Convergenza di Φ SCF e check numerici.	45
4.5.6. Fitting dei profili delle risonanze di Fano con un'espressione analitica	46
5. CALCOLI DI SHIFT CHIMICI DI ENERGIE DI IONIZZAZIONI DI CORE CON METODO DF-LCAO IN GRANDI MOLECOLE	48
5.1. Dettagli computazionali	49
5.2. Risultati e discussione	49
5.3. Conclusioni	58
6. CALCOLI DF DI ENERGIE DI ECCITAZIONE, FORZE DELL'OSCILLATORE E DI POTENZIALI DI IONIZZAZIONE DI CORE C1s E O1s IN MOLECOLE CARBONILICHE.	59
6.1. Dettagli computazionali	60
6.2. Risultati e discussione	62
6.3. Conclusioni	76
7. CALCOLO DI SEZIONI D'URTO DI FOTOIONIZZAZIONE A LIVELLO LDA-NLDA.	77
7.1. Dettagli computazionali	78
7.2. Risultati e discussione	78
7.3. Conclusioni	107

8. CALCOLO DI RISONANZE DI AUTOIONIZZAZIONE NEI GAS NOBILI CON IL FORMALISMO TDLDA.	108
8.1. Dettagli computazionali	108
8.2. Risultati e discussione	109
8.3. Conclusioni	122
9. IMPOSTAZIONE MONOCENTRICA DEL PROBLEMA MOLECOLARE.	123
10. CONCLUSIONI ESSENZIALI DELLA TESI.	126
Bibliografia	128
Elenco delle pubblicazioni	137

1. INTRODUZIONE

1.1. GENERALITA' SULLE SPETTROSCOPIE ELETTRONICHE DI FOTOIONIZZAZIONE E FOTOECCITAZIONE.

La spettroscopia di fotoelettrone studia l'emissione di elettroni da parte di un bersaglio atomico o molecolare in seguito all'interazione con un fotone di opportuna energia. Il fenomeno viene rappresentato schematicamente come segue:



Lo stato iniziale a N particelle Φ_0^N avente energia totale E_0^N e' solitamente lo stato fondamentale (benche' sia anche possibile partire da stati eccitati); lo stato finale $\Phi_{E_i}^N$ appartenente allo spettro continuo del sistema rappresenta asintoticamente uno ione a N-1 particelle in un determinato stato Φ_i^{N-1} di energia E_i^{N-1} ed un elettrone libero di momento k_i . Trascurando l'energia cinetica dello ione residuo si ottiene il seguente bilancio energetico:

$$h\nu + E_0^N = E_i^{N-1} + \frac{k_i^2}{2m}$$

da cui risulta che l'energia di ionizzazione:

$$IE_i = E_i^{N-1} - E_0^N$$

puo' essere ricavata misurando l'energia cinetica del fotoelettrone uscente e conoscendo $h\nu$.

Nelle usuali condizioni sperimentali ($h\nu < 10^3$ eV) la fotoemissione e' descrivibile come una transizione di dipolo tra gli stati iniziale e finale del bersaglio. Se si impiega luce polarizzata linearmente, l'intensita' di fotoelettroni emessi per unita' di angolo solido e per unita' di flusso incidente di fotoni (sezione d'urto differenziale parziale) e' data da:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{\sigma_i}{4\pi} [1 + \beta_i P_2(\cos\vartheta)]$$

in cui σ_i e β_i sono rispettivamente la sezione d'urto parziale ed il parametro di asimmetria, $P_2(\cos\theta)$ e' il polinomio di Legendre di II grado in $\cos\theta$ e θ e' l'ampiezza dell'angolo individuato dalla direzione di polarizzazione della luce e dalla direzione del momento del fotoelettrone. Le varie σ_i rappresentano la probabilita' di ionizzazione dall'orbitale i-esimo e sono proporzionali alle bande fotoelettroniche, mentre i β_i caratterizzano la distribuzione angolare dei fotoelettroni. L'angolo θ_M per cui $P_2(\cos\theta_M)=0$ e' detto "angolo magico" ed ha la proprieta' di permettere confronti diretti tra rapporti di sezioni d'urto e rapporti di intensita' registrate a questa ampiezza, in quanto indipendenti da β_i .

Le osservabili di questo processo sono quindi σ_i e β_i , che possono essere considerate come funzioni nelle due variabili energia del fotone ed energia di ionizzazione: $\sigma(h\nu, IE)$ e $\beta(h\nu, IE)$. Le sezioni per $h\nu$ costante del profilo bidimensionale $\sigma(h\nu, IE)$ consistono nello spettro di fotoelettrone, mentre quelle ad IE costante corrispondono ai profili $\sigma_i(h\nu)$ e $\beta_i(h\nu)$ relativi ad un particolare stato finale Φ_i^{N-1} .

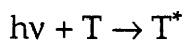
In pratica si possono distinguere tre tipi di esperimento, a seconda della sorgente:

1) Spettroscopia UPS o PES, avente una scarica nell'elio come sorgente a due linee: He I a 21.22 eV ed He II a 40.81 eV. Con questo tipo di sorgente e' possibile ionizzare gli stati di valenza.

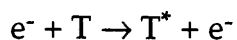
2) Spettroscopia XPS (comunemente detta ESCA) avente come sorgenti Mg $K\alpha$ o Al $K\alpha$ di energia rispettivamente pari a 1253.6 eV e 1486.6 eV. Ad energie cosi' alte e' possibile ionizzare la valenza interna e gli elettroni di core.

3) Radiazione di sincrotrone (SR) avente peculiarita' specifiche che la distinguono nettamente dalle prime due: spettro continuo, polarizzazione quasi al 100% ed elevata intensita'. Inoltre la disponibilita' di sorgenti accordabili offre la possibilita' di studiare i profili di σ_i e β_i in funzione dell'energia della radiazione incidente.

Per quanto riguarda le eccitazioni elettroniche, queste possono essere provocate o da un fotone incidente:



oppure per diffusione anelastica di fasci elettronici:



Nel primo caso il fotoassorbimento si ha solamente per energie del fotone corrispondenti a transizioni tra lo stato fondamentale ed uno stato eccitato, mentre nel secondo caso, impiegando un fascio elettronico monoenergetico, le risonanze di eccitazione si riflettono nella distribuzione delle energie cinetiche degli elettroni diffusi. In condizioni cinematiche particolari, con alte energie incidenti e piccoli momenti trasferiti, la transizione e' di dipolo. In questa Tesi sono state studiate esclusivamente le eccitazioni degli elettroni di core, aventi quindi alte energie che cadono nel range dei raggi X. Le tecniche spettroscopiche corrispondenti, similmente al caso della fotoionizzazione, possono essere classificate in base alle sorgenti ed al modo con cui viene indotta l'eccitazione:

1) spettroscopia "inner shell" per fotoassorbimento di raggi X (XAS) sviluppatasi particolarmente in questi ultimi anni a causa di una sempre maggiore disponibilita' di SR di elevata intensita'.

2) spettroscopia di diffusione anelastica di elettroni ad alta energia (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy); anche questa tecnica ha avuto recenti miglioramenti che ne hanno decisamente migliorato la sensibilita' e la risoluzione.

Le spettroscopie elettroniche citate (sia di ionizzazione che di eccitazione) forniscono dati sperimentali che, in generale, possono essere di grande complessita' e quindi richiedono un'interpretazione spesso difficile. Il modo piu' rigoroso per affrontare questo problema e' il ricorso al calcolo ab-initio, che dovra' essere applicato ai sistemi coinvolti nel fenomeno (ionizzazione od eccitazione). Questo rappresenta un compito alquanto gravoso, in quanto il trattamento di stati eccitati ed, in misura ancora maggiore, degli stati non legati del fotoelettrone, e' in generale, molto piu' difficile e computazionalmente pesante di una descrizione della struttura elettronica dello stato fondamentale.

Il lavoro presentato in questa tesi di dottorato si puo' riassumere nei seguenti quattro punti principali:

- 1) Calcolo di shift chimici di potenziali di ionizzazione di core in una serie di molecole con il metodo DF (funzionale densita'),
- 2) Calcolo di energie ed intensita' di eccitazioni di core in molecole carboniliche con il metodo DF,
- 3) Calcolo DF di sezioni d'urto di fotoionizzazione con l'approccio della funzione d'onda nel continuo per gli atomi e con la tecnica Stieltjes Imaging (ST) per le molecole,
- 4) Calcolo della sezione d'urto di fotoionizzazione con la versione della teoria DF dipendente dal tempo (TDLDA) con un metodo in base finita.

1.2. METODI TEORICI PER LA DESCRIZIONE DI SPETTRI ELETTRONICI.

In questa tesi di dottorato e' stata usata quasi esclusivamente la teoria del funzionale densita' (DFT) come metodo di calcolo. Poiche' in seguito si fara' ricorso a confronti dei risultati ottenuti nel presente lavoro con quelli forniti da altre teorie e metodi, e' opportuno dare una breve panoramica degli approcci comunemente piu' usati in questo tipo di studi.

Gli shift di energie di ionizzazione di core sono in generale calcolati accuratamente a livello Δ SCF ormai da molti anni [1] e questo metodo e' tuttora impiegato anche su sistemi piuttosto estesi [2]. Pur essendo un approccio piuttosto semplice, fornisce buoni risultati perche' il rilassamento viene trattato in modo accurato. Infatti e' noto che questi shift possono essere decomposti essenzialmente nei due contributi [3] di Koopmans e di rilassamento, mentre gli effetti di correlazione e relativistici si conservano bene durante il processo e quindi possono essere trascurati nel calcolo, ottenendo comunque accuratissime sui decimi di eV rispetto l'esperienza.

Per quanto riguarda i calcoli di energie e di intensita' di processi di eccitazione di core, gli approcci piu' comunemente adoperati sono: MS- $X\alpha$ [4], CI [5,6], QDPT-CI [7], ADC(2) [8,9] e EAEOMCC [10].

L'approccio MS- $X\alpha$ consiste in un modello di tipo DFT- $X\alpha$ pero' con l'ulteriore approssimazione Multiple-Scattering (muffin-tin) che considera il potenziale a simmetria sferica intorno ai nuclei entro certe sfere assegnate e

assume che il potenziale sia costante all'esterno di queste sfere. L'approssimazione MS e' drastica e quindi questo modello fornisce risultati poco affidabili, tuttavia e' in grado di trattare sistemi molto complessi ed estesi.

Gli approcci di tipo CI alle eccitazioni di core si sono dimostrati validi anche con schemi di configurazione non troppo spinti (1h-1p) [5], trattamenti piu' accurati (2h-2p) sono stati applicati con successo a sistemi piu' piccoli [6].

Molto promettente e' il metodo QDPT-CI [7], che utilizza schemi di eccitazione molto piu' grandi, grazie al trattamento perturbativo della correlazione dinamica.

Il metodo ADC(2) consiste invece in un'approssimazione al secondo ordine (Algebraic Diagrammatic Construction) della funzione di Green [8,9].

Risultati estremamente accurati sono forniti dal recente metodo EA-EOMCC (electron-attachment equation-of-motion coupled cluster) in cui si usa come stato di riferimento lo ione a guscio aperto con la buca nel core ed un trattamento approssimato dell'adattamento dello spin [10].

Le sezioni d'urto di fotoionizzazione sono state calcolate in vari modi e qui di seguito sono riportate brevemente alcune tecniche.

Nel caso molecolare uno tra i primi approcci impiegati [11] tutt'ora usato [12] e' l'espansione monocentrica, in cui il potenziale e la funzione d'onda vengono sviluppati in armoniche sferiche intorno al centro di massa del sistema e l'equazione di Schroedinger viene risolta accoppiando opportunamente i vari momenti angolari. Un limite intrinseco del metodo e' l'elevato numero di momenti angolari richiesto per una descrizione sufficientemente accurata, specialmente in presenza di atomi pesanti fuori centro [12].

Un altro approccio e' il metodo Lineare Algebrico (LA) [13] che consiste nella riformulazione del problema di scattering fino a giungere ad un sistema di equazioni lineari algebriche.

Il metodo CMSM (Continuum Multiple Scattering Method) e' gia' stato precedentemente descritto per gli stati legati (MS- $X\alpha$). Nel caso del continuo [14,15] e' possibile impostare le corrette condizioni asintotiche e quindi risolvere la parte radiale dell'equazione per integrazione numerica.

Una classe particolare di metodi fa invece ricorso a funzioni a quadrato integrabile L^2 : la matrice R, il variazionale di Schwinger e lo Stieltjes Imaging (ST).

Il metodo della matrice R [16,17] consiste nella ripartizione dello spazio in una regione interna ed una esterna ad una sfera di raggio $r=a$. La funzione d'onda viene quindi trattata con un'espansione multicentrica e con modelli tipici per stati legati all'interno della sfera, mentre all'esterno si usa un potenziale locale ed un'espansione monocentrica.

Nel metodo variazionale di Schwinger si utilizza una base costituita da funzioni discrete e da una parte numerica che soddisfa le condizioni al contorno asintotiche [18].

Il metodo Stieltjes Imaging (ST) e' stato largamente utilizzato in questa tesi e quindi verra' approfondito nei capitoli successivi.

Si puo' anche citare il metodo sviluppato da R. Moccia e P. Spizzo [19], che consiste in un'espansione monocentrica in base L^2 su cui viene fatta un'interazione di configurazioni.

Altri metodi, che tra l'altro hanno ispirato il trattamento degli stati atomici non legati LDA e TDLDA sviluppati in questa tesi, sono basati sulle funzioni B-spline [20,21].

Per quanto riguarda il calcolo delle sezioni d'urto con il metodo TDLDA, la letteratura e' alquanto povera: si hanno calcoli atomici su gas nobili con il metodo della funzione di Green [22], calcoli atomici relativistici [23], calcoli atomici spin polarizzati [24] ed infine un unico pionieristico lavoro molecolare (su N_2 e C_2H_2) basato su un'espansione monocentrica [25].

1.3. SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questa tesi di dottorato e' l'applicazione della teoria del funzionale densita' (DFT) a vari problemi concernenti le spettroscopie elettroniche.

I presupposti fondamentali che hanno portato a questo tipo di lavoro e le linee guida generali che sono state seguite possono descritti come segue.

La teoria DF ha il notevole pregio di essere computazionalmente piu' economica di altri metodi ab-initio tradizionali di accuratezza comparabile, quindi potenzialmente applicabile a sistemi piu' estesi di particolare interesse chimico. Constatata la mancanza di un'ampia casistica di applicazioni DFT a stati eccitati, si e' resa evidente la necessita' di provare il modello (di cui sono

ora disponibili accurate versioni numeriche) in varie situazioni, in modo tale da studiarne il comportamento, individuarne pregi e difetti e, possibilmente, stabilire i sistemi e le proprietà che meglio si prestano ad un'indagine di questo tipo.

Avendo successivamente verificato la buona attendibilità dei risultati DFT in alcune situazioni specifiche, si è proceduto, su una base sicura, con l'affrontare sistemi estesi che dovrebbero rappresentare l'oggetto d'indagine tipico di questa teoria.

Infine è stato utilizzato un metodo dipendente dal tempo (TDLDA) per il calcolo delle sezioni d'urto atomiche, adoperando un formalismo perturbativo in base discreta potenzialmente estendibile in futuro alle molecole.

I capitoli successivi sono stati strutturati come segue.

Nel capitolo 2 viene presentata la teoria generale del funzionale densità con i vari metodi di utilizzo. Il terzo capitolo espone la versione della teoria dipendente dal tempo (TDLDA) e la sua formulazione perturbativa (MSA). Il capitolo 4 comprende i metodi computazionali che sono stati effettivamente usati per condurre i calcoli. Nel capitolo 5 sono riportati i risultati e la discussione relativi al calcolo LCAO-LDA di shift chimici di energie di ionizzazione di core in una serie di grandi molecole. Nel sesto capitolo vengono studiate (sempre con un metodo LCAO-LDA) sia le energie che le intensità di eccitazioni di core in molecole carboniliche. Il capitolo 7 concerne il calcolo di sezioni d'urto molecolari di fotoionizzazione con la tecnica Stieltjes Imaging, discute gli effetti della scelta del potenziale sulla sezione d'urto e affronta con questo metodo il problema delle "giant resonances". Infine nel capitolo 8 il metodo TDLDA viene applicato alla descrizione delle risonanze di autoionizzazione da stati Rydberg nei gas nobili impiegando un recente potenziale di scambio e correlazione con corretto comportamento asintotico.

2. TEORIA DEL FUNZIONALE DENSITA' (DFT)

L'idea fondamentale della teoria del funzionale densita' consiste nell'utilizzo della densita' elettronica $\rho(\mathbf{r})$ al posto della funzione d'onda a N particelle $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ per la descrizione della struttura elettronica di un sistema. Il primo approccio di questo tipo, sviluppato gia' negli anni '20, e' il modello atomico di Thomas-Fermi [26] che, partendo da considerazioni statistiche, fornisce un'equazione differenziale che descrive la struttura elettronica in termini della densita'.

2.1. TEOREMI FONDAMENTALI DELLA DFT

Nel 1964 Hohenberg e Kohn [27,28] dimostrarono i due teoremi che giustificano rigorosamente la descrizione della struttura elettronica in termini della densita'.

Il primo teorema stabilisce che per lo stato fondamentale la densita' elettronica definisce univocamente il potenziale esterno, a meno di una costante arbitraria additiva. La dimostrazione di questo teorema e' straordinariamente semplice e si basa solamente sul principio variazionale di energia minima dello stato fondamentale. La conseguenza diretta e' che la densita', determinando il potenziale ed il numero di elettroni per quadratura, fissa anche l'Hamiltoniano e la funzione d'onda dello stato fondamentale: quindi fornisce una descrizione completa del sistema.

Il secondo teorema consiste in un principio variazionale per l'energia:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$$

dove E_0 e' l'energia dello stato fondamentale, $E_v[\tilde{\rho}]$ e' un funzionale (la cui unicita' e' garantita dal primo teorema) che rappresenta l'energia totale e $\tilde{\rho}$ e' una densita' tentativo; l'uguaglianza si ha solamente quando la densita' tentativo corrisponde a quella dello stato fondamentale [29]. La formulazione originaria ora esposta soffre di due difficolta' teoriche: i teoremi non sussistono se lo stato fondamentale e' degenere o se la densita' tentativo non e' ottenibile.

per quadratura da un'autofunzione antisimmetrica di un Hamiltoniano (cioe' v-rappresentabile). Queste due limitazioni sono state superate con la formulazione a ricerca vincolata di Levy [30], secondo cui il funzionale dell'energia totale e' definito da:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

e $F[\rho]$ corrisponde al minimo valore d'aspettazione dell'operatore $T+V_{ee}$ (energia cinetica piu' interazione interelettronica) vincolato alle funzioni d'onda antisimmetriche che danno ρ per quadratura:

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$$

Analogamente al secondo teorema di Hohenberg-Kohn si ottiene:

$$E[\rho] \geq E_{GS} \text{ e } E[\rho_{GS}] = E_{GS}$$

relazioni valide anche per stati fondamentali degeneri e per qualsiasi densita' N-rappresentabile (cioe' ottenibile per quadratura di qualsiasi funzione d'onda antisimmetrica). La N-rappresentabilita' e' una condizione molto piu' debole della v-rappresentabilita' ed e' sempre soddisfatta se la ρ verifica certi criteri di regolarita' [31].

2.2. LE EQUAZIONI DI KOHN-SHAM

L'esistenza di un principio variazionale basato sulla densita' dovrebbe permettere, in linea di principio, l'ottenimento della densita' dello stato fondamentale, a patto di disporre del funzionale dell'energia. Un approccio diretto di questo tipo, come nel vecchio modello di Thomas-Fermi, consiste nello scomporre il funzionale in vari contributi (energia cinetica, interazione Coulombiana classica (Hartree) ed energia di scambio e correlazione) ed utilizzare espressioni derivate dalla teoria del gas di elettroni per i termini non noti. Questo modo di procedere non e' stato molto fruttuoso, e la causa

essenziale di cio' e' il trattamento troppo poco accurato del termine dell'energia cinetica [29]. Per superare questa difficolta' Kohn e Sham [32] hanno introdotto un metodo indiretto, in cui la densita' viene sviluppata in orbitali ed il termine dell'energia cinetica viene trattato molto piu' accuratamente. L'idea che sta alla base di questo metodo e' la descrizione della densita' per mezzo di un sistema di riferimento non interagente, cioe' considerando un potenziale esterno che produca la medesima densita' avendo rimosso l'interazione interelettronica dall'Hamiltoniano. Ne consegue che la funzione d'onda dello stato fondamentale Sara' esprimibile come un unico determinante di Slater, che l'interazione interelettronica viene interamente conglobata nel potenziale effettivo e che il termine dell'energia cinetica viene trattato esattamente con l'operatore $-\frac{1}{2}\nabla^2$. Applicando quindi il principio variazionale sulla densita' si ottengono le equazioni di Kohn-Sham:

$$(2.1) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{NUC} \frac{Z_{NUC}}{|\vec{r} - \vec{R}_{NUC}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad i=1, N$$

in cui

$$(2.2) \rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s n_{i,s} |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2$$

dove i due indici i ed s corrono rispettivamente sugli orbitali e sullo spin e gli $n_{i,s}$ sono i numeri di occupazione.

Queste equazioni monoelettroniche sono di tipo Schroedinger, in cui l'Hamiltoniano e' costituito da quattro termini: energia cinetica, attrazione nucleare, repulsione classica interelettronica e potenziale di scambio e correlazione. La definizione rigorosa di quest'ultimo e' data come derivata funzionale dell'energia di scambio e correlazione:

$$(2.3) v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

e $E_{XC}[\rho]$ rappresenta il funzionale differenza tra l'interazione interelettronica esatta e l'interazione classica, piu' la differenza tra l'energia cinetica esatta e quella del sistema di riferimento non interagente.

Nelle equazioni di Kohn-Sham l'unico termine non ancora definito e' proprio il potenziale di scambio e correlazione, risulta quindi naturale utilizzare il modello del gas di elettroni omogeneo per costruirne un'approssimazione (Local Density Approximation, LDA). Disponendo a priori dell'energia di scambio e correlazione per particella ($\epsilon_{XC}(\rho)$) di un gas di elettroni di densita' ρ , si puo' costruire un funzionale approssimato:

$$(2.4) E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\bar{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\bar{r}$$

dalla quale tramite la (2.3) si ricava il potenziale v_{XC} :

$$(2.5) v_{XC}^{LDA}(\bar{r}) = \epsilon_{XC}(\rho(\bar{r})) + \rho(\bar{r}) \frac{d\epsilon_{XC}(\rho(\bar{r}))}{d\rho}$$

In questo modo ogni termine delle equazioni di Kohn-Sham risulta essere ben definito e quindi il metodo diventa utilizzabile in pratica.

L'approccio LDA appena descritto prevede che la parte spaziale di ogni orbitale sia la stessa indipendentemente dallo spin, in completa analogia con il metodo Hartree-Fock ristretto [33]. Tuttavia e' possibile rilassare questa condizione e se si utilizza il potenziale v_{XC} del gas di elettroni omogeneo si ottiene il metodo spin-polarizzato LSDA (Local Spin Density Approximation) che corrisponde analogamente all'Hartree-Fock non-ristretto. Ovviamente affinche' cio' abbia senso e' necessario che il v_{XC} dipenda dalla coordinata di spin, e cio' si ottiene scomponendo la densita' che compare come argomento di $E_{XC}[\rho]$ nelle sue due componenti di spin: $E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$. Il potenziale risulta quindi essere definito e spin-dipendente:

$$(2.6) V_{XC}^\alpha = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha}, \quad V_{XC}^\beta = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta}$$

Naturalmente nel caso di gusci chiusi i metodi LDA e LSDA sono equivalenti, mentre l'LSDA e' intrinsecamente migliore nel trattamento di gusci aperti, di fenomeni magnetici e di legami chimici vicini al limite di dissociazione.

2.3. IL POTENZIALE V_{XC}

Nel caso LDA la grandezza $\epsilon_{XC}(\rho)$ puo' essere ulteriormente decomposta in due contributi, uno di solo scambio (ϵ_X) e l'altro di sola correlazione (ϵ_C). Il termine di scambio puo' essere risolto analiticamente [27] ed il potenziale risultante ha la seguente forma:

$$(2.7) \quad v_X^{LDA}(\rho(\bar{r})) = -\left(\frac{3}{\pi}\rho(\bar{r})\right)^{1/3}$$

Il potenziale $X\alpha$ (introdotto gia' nel 1951 da Slater [34] per approssimare lo scambio nel metodo Hartree-Fock) dipende dal parametro α :

$$(2.8) \quad v_{X\alpha}(\rho(\bar{r})) = -\frac{3}{2}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\bar{r})\right)^{1/3}$$

Per $\alpha=2/3$ si riottiene il risultato dello scambio analitico, mentre di solito viene impiegato il valore $\alpha=0.7$ [35], esistono inoltre valori di α ottimizzati per i vari atomi [36].

In generale a livello LDA il potenziale attualmente piu' usato e' il cosiddetto VWN [37], in cui la parte di scambio e' quella analitica, mentre la parte di correlazione e' stata ottenuta da calcoli Monte Carlo quantistici successivamente fittati con espressioni analitiche. Questi potenziali, dipendendo in generale da $\rho^{1/3}$, non hanno un corretto comportamento asintotico di tipo Coulombiano $-1/r$, ma decadono esponenzialmente. Questa peculiarita', pur essendo poco importante per il calcolo degli stati legati, puo' essere decisiva nel caso della funzione d'onda non legata, che si estende anche lontano dai nuclei ed e' soggetta a diverse condizioni al contorno. In passato e' stata proposta una correzione a questo difetto, la cosiddetta "Latter tail" [38], che pero' ha dato

risultati deludenti in quanto introduce una discontinuita' non fisica nella derivata prima del potenziale. Un metodo di sicura efficacia per l'ottenimento della coda Coulombiana e' l'approccio SIC (Self Interaction Correction) [39], che pero' e' alquanto pesante computazionalmente e non e' stato usato in questa tesi. Recentemente e' apparso in letteratura [40] un potenziale (VLB) di scambio e correlazione dipendente dal gradiente della densita' (quindi non-LDA) con il notevole pregio di avere il comportamento asintotico corretto, la cui espressione nel caso spin-polarizzato e':

$$(2.9) \ v_{XC}^{VLB} = v_{XC}^{VWN} - \beta \rho_{\sigma}^{1/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 3\beta x_{\sigma} \sinh^{-1}(x_{\sigma})}$$

dove $x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$ e σ e' la coordinata di spin.

Molti altri potenziali dipendenti dal gradiente sono apparsi in letteratura e sono impiegati correntemente, in particolare il GGA (Generalized Gradient Approximation) [41], ma non avendo il corretto comportamento asintotico non sono stati presi in considerazione nell'ambito di questo lavoro di tesi.

2.4 TRATTAMENTO DEGLI STATI ECCITATI.

La teoria del funzionale densita' e' rigorosa solamente per lo stato fondamentale e quindi, in linea di principio, il trattamento degli stati elettronici eccitati non e' giustificato, se non in alcuni casi particolari [27]. Il metodo di Kohn-Sham pero' si presta in modo naturale anche alla descrizione degli stati eccitati: infatti i numeri di occupazione che definiscono la densita' (2.2) possono essere scelti in modo da rappresentare una qualsiasi configurazione elettronica ad un determinante, diversa da quella fondamentale. Sebbene la teoria non sia ancora in grado di dare una giustificazione rigorosa e completa di queste procedure, notevoli sforzi si stanno compiendo in questa direzione [42], comunque la notevole accuratezza dei risultati ottenuti rimane un'ottima giustificazione per l'utilizzo di questi schemi di calcolo.

2.4.1. Potenziali di ionizzazione

I potenziali di ionizzazione sono facilmente calcolabili nell'ambito della teoria del funzionale densità, in letteratura esistono vari esempi di questo tipo di calcoli [43], che si basano generalmente su due tecniche: il Δ SCF ed il TS (Transition State, che in realtà è un'approssimazione del precedente).

La procedura Δ SCF consiste nell'effettuare due diversi calcoli SCF: uno sullo stato fondamentale con N elettroni ed uno sullo ione, cioè con una configurazione a $N-1$ elettroni ottenuta assegnando opportunamente i numeri di occupazione. Il potenziale di ionizzazione viene quindi ottenuto come differenza tra le due energie totali.

Il metodo dello stato di transizione (TS) [44] invece consiste in un unico calcolo SCF con una configurazione in cui mezzo elettrone è stato rimosso dallo stato da ionizzare: l'autovalore di Kohn-Sham relativo all'orbitale ionizzato risulta essere una buona approssimazione del potenziale di ionizzazione. Ciò si dimostra sviluppando in serie di Taylor l'energia totale dello ione e dello stato fondamentale in funzione dei numeri di occupazione, intorno alla configurazione dello stato di transizione [44]:

$$E(n_i + \Delta n_i) = E(n_i) + \Delta n_i \frac{\partial E}{\partial n_i} + \frac{1}{2!} (\Delta n_i)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} + \frac{1}{3!} (\Delta n_i)^3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} + \dots$$

$$(2.10) \quad E_0 = E_{TS}^i + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_i} + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} + \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{8} \right) \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} + \dots$$

$$(2.11) \quad E_i^{N-1} = E_{TS}^i - \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_i} + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} - \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{8} \right) \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} + \dots$$

facendo la differenza tra la (2.11) e la (2.10) ed utilizzando il teorema di Janak [45]:

$$(2.12) \quad \varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

si ottiene:

$$(2.13) IP_i = E_i^{N-1} - E_0 = -\varepsilon_i - \frac{1}{24} \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} - \dots$$

cioe' il risultato TS a meno di errori al III ordine, che peraltro sono trascurabili in quanto la derivata terza dell'energia rispetto ai numeri di occupazione e' numericamente piccola [44].

Bisogna tener presente che i potenziali di ionizzazione calcolati in questo modo sono soggetti ad errori che derivano dall'autointerazione in quanto nel metodo LDA ogni elettrone e' soggetto al potenziale generato da se stesso. Il metodo SIC [39] risolve questo problema, ma non e' stato impiegato in questo lavoro di tesi. Gli errori dovuti all'autointerazione possono essere particolarmente grandi (parecchi eV) nel caso delle ionizzazioni di core [46,47]. Tuttavia in questi casi l'errore si conserva bene nei differenti sistemi e quindi e' molto meglio esprimere i risultati sotto forma di differenze (shift chimici) relative ad una ionizzazione di riferimento, riducendo cosi' l'errore a qualche decimo di eV.

2.4.2. Eccitazioni: energie ed intensita'

Le energie di eccitazione, come nel caso dei potenziali di ionizzazione, possono essere calcolate sia a livello Δ SCF che TS. Con il metodo TS, procedendo analogamente al caso dei potenziali di ionizzazione, l'energia di eccitazione si ricava da un unico calcolo SCF con la configurazione elettronica ottenuta promuovendo mezzo elettrone dallo stato iniziale a quello finale:

$$(2.14) \Delta E_i^f = \varepsilon_f - \varepsilon_i$$

dove ε_f e ε_i sono gli autovalori Kohn-Sham rispettivamente dello stato finale ed iniziale. Quando il sistema che subisce l'eccitazione e' inizialmente a guscio chiuso potra' avere due diversi stati finali: singoletto e tripletto. Nello schema TS precedentemente descritto lo stato finale non e' un'autofunzione di spin, e quindi l'energia cosi' calcolata e' una media tra quella del singoletto e quella del tripletto. E' comunque possibile, utilizzando lo schema spin-polarizzato di

Ziegler et al. [48], separare il contributo di singoletto da quello di tripletto. Il procedimento consiste nell'effettuare due diversi calcoli SCF spin polarizzati (LSDA), uno con spin paralleli, l'altro con spin antiparalleli. Si ottengono quindi le energie dei singoli determinanti:

$$(2.15) D_1 = |i_\alpha f_\alpha\rangle, D_2 = |i_\alpha f_\beta\rangle$$

$$(2.16) E_1 = \langle D_1 | H | D_1 \rangle, E_2 = \langle D_2 | H | D_2 \rangle$$

Seguendo l'idea di Ziegler et al. [48] le energie totali del singoletto e del tripletto sono date da:

$$(2.17) E_T = E_1, E_S = 2E_2 - E_1.$$

Il discorso appena fatto sulle energie totali si puo' estendere direttamente alle energie di eccitazione con l'approccio TS:

$$(2.18) \begin{array}{lll} \text{Configurazioni SCF:} & (i_\beta)^{-1/2} (f_\alpha)^{+1/2} & (i_\beta)^{-1/2} (f_\beta)^{+1/2} \\ \Delta E_1 = \varepsilon_{f_\alpha} - \varepsilon_{i_\beta}, & & \Delta E_2 = \varepsilon_{f_\beta} - \varepsilon_{i_\beta} \end{array}$$

$$(2.19) \Delta E_T = \Delta E_1, \Delta E_S = 2\Delta E_2 - \Delta E_1.$$

Con il metodo TS spin polarizzato con due diversi calcoli SCF si ottengono quindi le due energie di eccitazione, del singoletto e del tripletto.

L'intensita' di un processo di eccitazione elettronica nell'approssimazione di dipolo viene espressa in modo generale come forza dell'oscillatore:

$$(2.20) f_i^a = \frac{2}{3} \Delta E_i^a |\langle \Psi_i | \hat{P} | \Psi_a \rangle|^2$$

in cui ΔE_i^a e' l'energia di eccitazione dell'elettrone i-esimo allo stato a, P e' l'operatore di dipolo e Ψ_i e Ψ_a sono rispettivamente le funzioni d'onda polielettroniche dello stato iniziale e finale. Nel caso specifico del funzionale

densita', risulta naturale approssimare le funzioni d'onda Ψ_i e Ψ_a con i determinanti di Slater costruiti con le autofunzioni di Kohn-Sham. In linea di principio questi due determinanti potrebbero derivare da due Hamiltoniani diversi, ad esempio si potrebbe usare la densita' del ground state per lo stato iniziale e la densita' dello stato eccitato (un elettrone promosso da i ad a) per quello finale, in questo caso i due determinanti sono costruiti da due set di orbitali diversi, e quindi l'integrale che fornisce il momento di dipolo deve essere svolto completamente su tutte le coordinate elettroniche. Tuttavia in questo tipo di calcolo risulta utile e sensato utilizzare il medesimo set di orbitali sia per lo stato iniziale che per quello finale, ottenuti da una configurazione TS, procedendo come per le energie di eccitazione nel formalismo ristretto. L'integrale di dipolo si riduce ad un'integrale su un'unica coordinata tra gli orbitali ϕ_i e ϕ_a :

$$(2.21) f_i^a = \frac{2}{3} n_i \Delta E_i^a \left| \langle \phi_i | \hat{p} | \phi_a \rangle \right|^2$$

in cui p rappresenta il dipolo elettrico ad un elettrone e ΔE_i^a e' ottenuto come differenza tra autovalori.

2.4.3 Calcolo della sezione d'urto con la funzione d'onda nel continuo.

In un processo di fotoionizzazione si possono distinguere due stati stazionari utili a descrivere il fenomeno: lo stato iniziale del target Ψ_0 (generalmente, ma non necessariamente, lo stato fondamentale) e lo stato finale (ione + fotoelettrone) Ψ_k , dove k indica il momento del fotoelettrone, con le opportune condizioni al contorno.

Note le due funzioni d'onda, la sezione d'urto e' data dalla seguente espressione:

$$(2.22) \sigma(\omega) = \frac{4\pi^2}{3c} \omega \left| \langle \Psi_0 | \hat{p} | \Psi_k \rangle \right|^2$$

Il problema principale di questo procedimento consiste nella determinazione della funzione d'onda nel continuo. Infatti mentre per gli stati legati sono

disponibili numerosi ed efficienti metodi di calcolo, il continuo rappresenta un campo non ancora ben esplorato, privo di metodi generali di approccio. La causa essenziale delle difficoltà inerenti al calcolo dello spettro continuo consiste nella natura stessa della funzione d'onda che non è a quadrato integrabile ed è soggetta a condizioni al contorno radicalmente diverse da quelle degli stati legati. Ciò si fa sentire soprattutto a livello molecolare, cioè in presenza di un potenziale multicentrico. A livello atomico, invece, la situazione è più semplice e può essere affrontata senza eccessivi problemi.

Nell'espressione (2.22) le due funzioni d'onda Ψ_0 e $\Psi_{\mathbf{k}}$ devono essere approssimate a singoli determinanti di Slater, al fine di ottenere una formulazione compatibile con quella di Kohn-Sham. Bisogna inoltre considerare che il calcolo del valore d'aspettazione del momento di dipolo tra due determinanti di Slater è notevolmente semplificato se il medesimo set di orbitali viene impiegato per la costruzione di entrambi, riducendosi ad un unico integrale di dipolo tra uno stato legato ed uno non legato. Ciò si traduce in pratica nel determinare prima gli stati legati e l'Hamiltoniano Kohn-Sham di partenza e successivamente nel calcolare la funzione d'onda del fotoelettrone corrispondente al medesimo Hamiltoniano, la sezione d'urto parziale relativa all'orbitale i -esimo sarà data da:

$$(2.23) \quad \sigma(\omega) = \frac{4\pi^2}{3c} \omega n_i \left| \langle \varphi_0 | \hat{p} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \right|^2$$

in cui n_i è il numero di occupazione dell'orbitale i -esimo e φ_i e $\varphi_{\mathbf{k}}$ sono le funzioni d'onda monoelettroniche rispettivamente dello stato i -esimo e del fotoelettrone. Lo stato $\varphi_{\mathbf{k}}$ viene determinato risolvendo l'equazione di Schrodinger nel continuo dopo aver fissato il momento \mathbf{k} del fotoelettrone:

$$(2.24) \quad \left(H_{KS} - \frac{1}{2} k^2 \right) \varphi_{\mathbf{k}} = 0.$$

2.4.4. Calcolo delle sezioni d'urto con la tecnica Stieltjes Imaging (ST).

La tecnica Stieltjes Imaging (ST) offre la possibilita' di calcolo della sezione d'urto senza l'utilizzo della funzione d'onda nel continuo; questo aspetto e' molto interessante perche' cosi', come gia' osservato nel paragrafo precedente, si evita quel difficile passaggio intermedio. Inoltre la tecnica ST si basa su calcoli in base finita in spazi L^2 , quindi su approcci tipici degli stati legati ed ormai ben consolidati, al contrario dei metodi diretti nel continuo. L'idea fondamentale di questa tecnica e' che un hamiltoniano con uno spettro parzialmente continuo puo' essere diagonalizzato in una base discreta: al tendere della base a completezza gli autovettori sotto soglia tendono alle autofunzioni esatte mentre quelli sopra soglia non hanno nessuna proprieta' di convergenza. Viceversa, i momenti (definiti dalla successiva espressione (2.30)) convergono, in quanto cio' corrisponde all'inserire completezze $|j\rangle\langle j|$ nella definizione (2.31). Dai momenti e' comunque ricavabile lo pseudospettro principale che invece gode di definite proprieta' di convergenza. In pratica il sistema viene descritto da un Hamiltoniano KS fissato in partenza da un calcolo SCF. Questa scelta e' in generale arbitraria, in quanto si potrebbe prendere l'Hamiltoniano dello stato fondamentale, dello ione, dello stato di transizione oppure un altro ancora. In realta' i casi studiati in questa tesi (capitolo 7) e lavori di letteratura [49] indicano che il ground state e lo stato di transizione sono scelte sensate, mentre l'Hamiltoniano dello ione porta a risultati decisamente peggiori. Dopo aver fissato l'Hamiltoniano, questo viene diagonalizzato in una base finita L^2 molto piu' grande di quella su cui e' stato fatto il calcolo SCF. Questa diagonalizzazione fornisce il cosiddetto pseudospettro variazionale:

$$(2.25) \{ \tilde{\epsilon}_a^i, f_a^i \}_{a=1..N}$$

dove le $\tilde{\epsilon}_a^i$ sono le energie di eccitazione dallo stato di partenza i a quello finale a e possono essere calcolate per esempio come differenza tra autovalori KS:

$$(2.26) \tilde{\epsilon}_a^i = \epsilon_a - \epsilon_i$$

(come nello stato di transizione) oppure prendendo il potenziale di ionizzazione sperimentale dell'orbitale i e l'autovalore ϵ_a :

$$(2.27) \tilde{\epsilon}_a^i = \epsilon_a + IP_i$$

Le f_a^i sono invece le forze dell'oscillatore definite da:

$$(2.28) f_a^i = \frac{2}{3} \tilde{\epsilon}_a^i \left| \langle \Phi_0 | \hat{P} | \Phi_i^a \rangle \right|^2$$

in cui Φ_0 e Φ_i^a sono rispettivamente lo stato fondamentale e lo stato eccitato $(i)^{-1}(a)^{+1}$ e P e' l'operatore di dipolo elettrico a molti elettroni. Se il medesimo set di orbitali viene usato per costruire sia Φ_0 che Φ_i^a , le regole di Slater semplificano la precedente espressione, riducendo il calcolo ad un integrale monoelettronico:

$$(2.29) f_a^i = \frac{2}{3} \tilde{\epsilon}_a^i n_i \left| \langle \varphi_i | \hat{p} | \varphi_a \rangle \right|^2$$

dove n_i e' il numero di occupazione, φ_i e φ_a sono gli orbitali e p e' l'operatore dipolo elettrico monoelettronico.

Dallo pseudospettro variazionale si possono calcolare i primi $2n$ momenti ($n \ll N$):

$$(2.30) S(k) \cong \sum_a f_a^i \tilde{\epsilon}_a^{i-k}, \quad k=0,1,\dots,2n-1$$

che pur essendo ricavati da intensita' ed energie di eccitazione possono essere formalmente considerati come approssimazioni del valore d'aspettazione di un particolare operatore sullo stato fondamentale [50,51]:

$$(2.31) S(k) = \frac{2}{3} \langle \Phi_0 | \hat{P} (\hat{H} - E_0)^{1-k} \hat{P} | \Phi_0 \rangle$$

dove E_0 e' l'energia totale dello stato fondamentale.

A questo punto si puo' invertire la procedura, cioe' dai $2n$ momenti $S(k)$ $k=0,1,\dots,2n-1$ si ricava il cosiddetto pseudospettro principale:

$$(2.32) \{ \epsilon_j^P, f_j^P \}_{j=1,n}$$

che riproduce i $2n$ momenti:

$$(2.33) S(k) = \sum_j f_j^P (\epsilon_j^P)^{-k}, \quad k=0,1,\dots,2n-1$$

Il procedimento risulta determinato in quanto si hanno $2n$ incognite (n forze dell'oscillatore ed n energie di eccitazione) e $2n$ equazioni non lineari (i momenti).

Il significato di tutto questo consiste nel fatto che lo pseudospettro principale, al contrario di quello variazionale, gode di alcune importanti proprietà. In particolare si dimostra che [50,51] le derivate di Stieltjes:

$$(2.34) g_k = \frac{f_k^P + f_{k+1}^P}{2(\epsilon_{k+1}^P - \epsilon_k^P)}$$

corrispondenti alle energie:

$$(2.35) \omega_k = (\epsilon_k^P + \epsilon_{k+1}^P)/2, \quad \text{per } k=1,2,\dots,n-1$$

convergono al profilo della sezione d'urto nel continuo:

$$(2.36) \sigma(\omega_k) = \frac{2\pi^2}{c} g_k$$

ammesso che i primi $2n$ momenti siano convergenti. Affinche quest'ultima condizione sia soddisfatta e' necessario che lo pseudospettro variazionale sia sufficientemente "ricco", cioe' che $N \gg n$ e quindi che l'Hamiltoniano venga diagonalizzato su una base sufficientemente grande.

3. TEORIA DF DIPENDENTE DAL TEMPO (TDLDA).

Nel capitolo 2 e' stata descritta le teoria generale del funzionale densita' nella sua formulazione rigorosa per lo stato fondamentale, e sono stati illustrati alcuni procedimenti ispirati a questa teoria in grado di descrivere anche stati eccitati, sebbene privi di una precisa giustificazione. Oltre a questi metodi, che si applicano a casi particolari, esistono alcune estensioni della teoria DF che sono generali e rigorose.

Per esempio si possono introdurre gli effetti di screening, cioe' di redistribuzione degli elettroni del sistema sottoposto ad un campo elettrostatico, per mezzo della teoria LRA [52] (Linear Response Approximation). Questa teoria, che e' di tipo perturbativo, si limita al primo ordine e fornisce le polarizzabilita' [22,53,54], ma puo' essere estesa ad ordini superiori per il calcolo delle iperpolarizzabilita' (effetti non lineari) [55,56].

Anche la formulazione per perturbazioni dipendenti dal tempo (TDLDA) [57] e' stata rigorosamente giustificata, rendendo lecito il calcolo delle polarizzabilita' dinamiche come funzioni della frequenza [58]. A frequenze superiori della soglia di ionizzazione avviene il fotoassorbimento e la corrispondente sezione d'urto puo' essere ottenuta [22,25]. Il confronto dei profili di sezione d'urto calcolati a livello LDA con quelli TDLDA, relativi a dati di letteratura su gas nobili o piccole molecole [22,25], dimostrano che gli effetti di screening sono molto importanti per quanto riguarda la distribuzione dell'intensita'. Il metodo TDLDA e' anche in grado di riprodurre la risonanze di autoionizzazione di configurazioni singolarmente eccitate, come in C_2H_2 [25], che sono effetti tipicamente many-body.

3.1 TDLDA-TIME DEPENDENT LOCAL DENSITY APPROXIMATION.

Similmente alla teoria DF non dipendente dal tempo, i teoremi generali TD-DF [57] non sono di tipo direttamente operativo ma forniscono piuttosto la giustificazione del calcolo delle densita' indotta da un potenziale dipendente dal tempo. Nello sviluppo formale che verra' qui di seguito esposto, e' stata seguita l'impostazione di Zangwill e Soven [22], che consiste in uno sviluppo

perturbativo al I ordine dipendente dal tempo. Poiche' non ci sono termini non-lineari, e' possibile considerare separatamente gli effetti su ogni frequenza, prendendo la trasformata di Fourier della densita' indotta:

$$(3.1) \delta n(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta n(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

La densita' indotta dipende dal potenziale che perturba il sistema:

$$(3.2) \delta n(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \Phi^{EXT}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}'$$

dove $\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ e' la suscettivita' dielettrica, che viene rigorosamente definita nell'ambito della teoria LRA [52].

Se si assume che il potenziale esterno abbia la simmetria spaziale di dipolo:

$$(3.3) \Phi^{EXT}(\vec{r}, \omega) = z$$

si puo' calcolare direttamente la polarizzabilita' dinamica come rapporto tra il momento di dipolo indotto ed il campo esterno:

$$(3.4) \alpha(\omega) = - \int z \delta n(\vec{r}, \omega) d\vec{r}$$

Se la frequenza e' maggiore della soglia di ionizzazione la polarizzabilita' diventa un numero complesso e la sezione d'urto del processo di fotoassorbimento corrispondente viene espressa per mezzo della parte immaginaria della polarizzabilita':

$$(3.5) \sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}[\alpha(\omega)]$$

Il metodo fin qui esposto e' del tutto generale, mentre la formulazione che segue da questo punto in poi riguarda il suo adattamento alla teoria TD-DFT.

La suscettivita' puo' essere approssimata per mezzo degli autovalori ed autofunzioni Kohn-Sham:

$$(3.6) \chi_{KS}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) = \sum_{i,j} (n_i - n_j) \frac{\phi_i^*(\bar{r}) \phi_j(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}') \phi_j^*(\bar{r}')}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_i) + i\delta}$$

dove n_i ed n_j sono i numeri di occupazione ed $i\delta$ rappresenta una quantità immaginaria infinitesima, i due indici di somma corrono su tutti gli stati, legati e non legati. Gli effetti di screening sono successivamente introdotti per mezzo di una ridefinizione del potenziale, che tenga conto anche degli effetti della ridistribuzione elettronica sul potenziale Coulombiano classico e di scambio e correlazione. Cio' si realizza risolvendo in modo iterativo la seguente equazione integrale:

$$(3.7) \delta n(\bar{r}, \omega) = \int \chi_{KS}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) \Phi^{SCF}(\bar{r}', \omega) d\bar{r}'$$

$$(3.8) \Phi^{SCF}(\bar{r}, \omega) = \Phi^{EXT}(\bar{r}, \omega) + \int \frac{\delta n(\bar{r}', \omega) d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} + \left. \frac{\partial V_{XC}}{\partial n} \right|_{n(\bar{r})} \delta n(\bar{r}, \omega)$$

La procedura SCF parte dal guess iniziale $\Phi^{SCF} = \Phi^{EXT}$ e viene iterata fino a quando un criterio di convergenza, definito arbitrariamente a priori, viene soddisfatto. A questo punto la sezione d'urto totale si calcola direttamente con l'espressione (3.5), mentre le sezioni d'urto parziali possono essere ottenute per mezzo della seguente espressione:

$$(3.9) \sigma_i(\omega) = \frac{4\pi^2}{3c} \omega n_i \sum_j (1 - n_j) | \langle i | \Phi^{SCF} | j \rangle |^2 \delta(\omega - \epsilon_j + \epsilon_i)$$

ed anche i parametri di asimmetria $\beta_i(\omega)$ possono essere calcolati, usando le espressioni appropriate [59] che coinvolgono gli shift di fase degli stati finali del continuo e gli stessi elementi di matrice del potenziale SCF. E' interessante notare che la precedente espressione per la sezione d'urto parziale TDLDA e' del tutto analoga a quella LDA, essendo l'unica differenza Φ^{SCF} al posto dell'operatore dipolo elettrico.

La teoria a questo punto e' formalmente completa, ma bisogna considerare che l'espressione di $\chi_{KS}(\bar{r}, \bar{r}', \omega)$ non e' operativamente utile in quanto prevede una somma infinita su tutti gli stati del continuo.

In letteratura sono riportate due diverse soluzioni a questo problema [60,61]: il metodo della funzione di Green (GF) e l'approccio di Sternheimer modificato (MSA). Il metodo GF consiste nella risoluzione di un'equazione differenziale la cui soluzione formalmente incorpora la somma su tutti gli stati, mentre il metodo MSA riformula diversamente il problema, riconducendolo ad uno sviluppo perturbativo troncato al primo ordine. Nella presente tesi e' stato scelto il metodo MSA in quanto si presta meglio (rispetto alla GF) ad essere formulato in base finita, e quindi, in futuro, potenzialmente applicabile in uno schema LCAO alle molecole. Questo approccio consiste nella risoluzione della seguente equazione non-omogenea:

$$(3.10) [H_{KS} - \varepsilon_i \pm \omega] \varphi_i^{(1,\pm)} = \sum_m (1 - n_m) \varphi_m \langle m | \Phi^{SCF} | i \rangle$$

dove H_{KS} , ε_i e φ_m sono rispettivamente l'Hamiltoniano SCF di Kohn-Sham ed i suoi autovalori ed autovettori, n_m i numeri di occupazione e Φ^{SCF} il potenziale SCF precedentemente definito. L'equazione non-omogenea ha come incognita la perturbazione al I ordine dell'autofunzione di Kohn-Sham, e quindi necessita di un guess iniziale per Φ^{SCF} che viene aggiornato, tramite cicli SCF, fino a convergenza. La densita' indotta al primo ordine, necessaria per il calcolo di Φ^{SCF} e della sezione d'urto, si ricava direttamente dalla perturbazione delle autofunzioni KS:

$$(3.11) \delta n(\bar{r}, \pm \omega) = \sum_i n_i (\varphi_i^* \varphi_i^{(1,\pm)} + \varphi_i \varphi_i^{(1,\mp)*})$$

4. METODI COMPUTAZIONALI

Nel corso di questa tesi di dottorato sono stati impiegati diversi metodi computazionali a seconda dei sistemi studiati, dei fenomeni fisici implicati e del livello della teoria desiderato.

In questo capitolo verranno presentati gli aspetti computazionali nella loro generalita', come ad esempio gli algoritmi usati, le modifiche effettuate su programmi gia' esistenti ed alcune tecniche particolari per migliorare l'efficienza di alcuni procedimenti (arricchimento delle serie Rydberg e miglioramento dell'estrapolazione asintotica nel continuo). I dettagli computazionali, invece, come ad esempio il tipo di base adottata oppure il cutoff della coordinata radiale nei calcoli atomici, vengono riportati nei capitoli dedicati alle applicazioni ad argomenti particolari, in quanto dipendono sostanzialmente dal tipo di sistema e dal tipo di informazione che si desidera ottenere dal calcolo.

4.1. FORMULAZIONE MOLECOLARE LCAO: IL CODICE ADF.

Tutti i calcoli molecolari effettuati nel corso di questa tesi sono stati condotti con il metodo LCAO, in cui gli orbitali molecolari (autofunzioni KS) vengono sviluppati su una base di funzioni atomiche:

$$(4.1) \varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \chi_j(\mathbf{r}) C_{ji}$$

Gli orbitali di Slater (STO) sono stati usati come funzioni atomiche, in quanto offrono particolari vantaggi. Infatti, mentre nei metodi ab-initio piu' comuni (Hartree-Fock, CI) le funzioni di base piu' utilizzate sono gaussiane (GTO), in quanto permettono la valutazione analitica di tutti gli integrali degli elementi di matrice, nei metodi KS la presenza del potenziale V_{XC} costringe, in linea di principio, ad integrare numericamente e quindi a perdere il vantaggio principale nell'uso delle gaussiane. Inoltre le funzioni STO descrivono meglio la regione vicina ai nuclei e quindi ne basta un numero minore rispetto alle

gaussiane, che invece, a parità di accuratezza, devono essere più numerose per generare la cuspidi sui nuclei.

L'integrazione numerica è stata realizzata con il metodo di Te Velde [61] che consiste nella partizione dello spazio in 3 regioni (sfere atomiche, interatomica ed esterna) con un algoritmo automatico e nell'assegnamento di pesi e punti gaussiani. Il metodo di Te Velde è molto interessante in quanto è generale e può essere estremamente accurato se necessario.

Un tipico problema dei metodi ab-initio tradizionali è l'elevato numero di integrali su 4 centri necessari per sviluppare i bielettronici. Formalmente la stessa cosa accade nel caso del metodo KS, ovviamente però solo per la parte Coulombiana, essendo lo scambio e la correlazione approssimati a livello LDA o NLDA:

$$(4.2) V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$$(4.3) \langle \mu | V_H | \nu \rangle = \sum_{\rho, \sigma} \langle \mu \rho | \nu \sigma \rangle \mathbf{R}_{\rho\sigma}$$

dove \mathbf{R} è la matrice densità $\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{C}^+$ e \mathbf{C} è la matrice dei coefficienti [33] degli autovettori occupati. È tuttavia possibile risparmiare molto sforzo computazionale se si sviluppa la densità stessa con una base di funzioni ausiliarie:

$$(4.4) \rho(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \equiv \sum_k \chi_k(\mathbf{r}) C_k$$

Utilizzando l'espressione approssimata in base finita direttamente per il calcolo dell'integrale Coulombiano si ottiene:

$$(4.5) \langle \mu | V_H | \nu \rangle \equiv \sum_k C_k (\chi_k | \mu \nu)$$

con la notazione dei "chimici", cioè un integrale a tre centri invece che a quattro in cui la barra verticale rappresenta la funzione $1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ e separa le 2 coordinate sulle quali si integra. I calcoli molecolari sono stati eseguiti nel modo

appena descritto, in particolare un set ausiliario di STO e' stato usato per fittare la densita'. I coefficienti di sviluppo del fitting vengono ricavati con un metodo ai minimi quadrati con il vincolo della normalizzazione, realizzato introducendo un moltiplicatore di Lagrange [35].

Il potenziale di scambio e correlazione dipende solo dalla densita' ed, eventualmente, dal suo gradiente, quindi non presenta particolari difficolta' numeriche.

Le equazioni di Kohn-Sham vengono percio' risolte nello spazio della base finita, riconducendo l'equazione differenziale ad una diagonalizzazione generalizzata:

$$(4.6) \quad HC = SCE$$

dove H e' la matrice rappresentativa dell'Hamiltoniano KS, C dei coefficienti, S delle sovrapposizioni ed E e' la matrice diagonale degli autovalori.

In questa tesi sono stati effettuati anche calcoli Δ SCF per studiare differenze di energie totali nelle ionizzazioni. In generale questo non e' banale, in quanto di solito le energie totali calcolate a livello DF sono troppo poco accurate per fornire informazioni di tipo chimico a causa di problemi numerici. A tale scopo e' stato utilizzato uno schema particolare di calcolo [62], in cui si confrontano direttamente tra loro le due densita', quella iniziale con quella finale, in modo da calcolare direttamente la differenza di energia, senza passare per le energie totali. L'idea di questo schema e' considerare che le differenze di densita' comportano anche differenze di potenziale elettrostatico e di scambio e correlazione, i cui effetti possono essere approssimati per mezzo di differenze di energia mediate tra stato iniziale e finale, in modo molto simile al metodo dello stato di transizione. Questo modo di procedere si e' rivelato molto accurato, anzi e' stato osservato che nei calcoli condotti con un set non troppo ricco di funzioni ausiliarie di fitting della densita', il metodo Δ SCF e' piu' accurato di quello TS.

Tutte le procedure numeriche fin qui esposte sono state realizzate per mezzo del codice HFS (ora ADF) sviluppato da Baerends e collaboratori [63,64] presso la Vrije Universiteit di Amsterdam.

4.2. CALCOLI LCAO DI FORZE DELL'OSCILLATORE DI ECCITAZIONI.

Nel corso di questa tesi sono stati effettuati numerosi calcoli di energie ed intensita' di eccitazioni elettroniche, sia per studiare effettivamente il fenomeno fisico (eccitazioni di core), sia per costruire l'intero spettro di eccitazioni discrete sopra la soglia di ionizzazione che si ottiene lavorando in base finita, per poi impiegare la tecnica Stieltjes Imaging ed ottenere i profili di sezione d'urto di fotoionizzazione.

Il programma HFS originale pero' non e' in grado di calcolare le intensita' di questo processo e quindi sono state apportate alcune modifiche aggiuntive al codice FORTRAN in modo da ottenere anche questo tipo di informazioni dal calcolo LCAO. In particolare e' stata modificata la routine DEBYE (che originariamente calcolava il momento di dipolo della molecola) facendo scrivere su disco gli integrali dell'operatore di dipolo elettrico sugli elementi di base. Successivamente il momento della transizione viene ricavato dagli integrali di dipolo e dai coefficienti di sviluppo delle autofunzioni Kohn-Sham sulla base:

$$(4.7) \langle \varphi_i | \hat{p} | \varphi_a \rangle = \sum_{k,l} C_{i,a} C_{i,k}^+ \langle k | \hat{p} | l \rangle$$

e poi la forza dell'oscillatore dalla (2.21).

Quindi in realta' i momenti di transizione derivano dall'integrale monoelettronico tra orbitali molecolari e non dall'espressione piu' generale che coinvolge i determinanti di Slater. Cio' corrisponde all'utilizzo del medesimo set orbitalico sia per lo stato iniziale che per quello finale, situazione peraltro non particolarmente restrittiva nell'ambito DFT in quanto tipica di un approccio TS.

4.3. CALCOLO DEI PROFILI DI SEZIONE D'URTO CON LA TECNICA STIELTJES IMAGING.

Considerata la notevole difficolta' di un approccio diretto con la funzione d'onda nel continuo e vista la disponibilita' di uno strumento di calcolo delle energie ed intensita' di eccitazione in base discreta, e' risultato naturale procedere al calcolo dei profili con la tecnica Stieltjes Imaging (ST). L'intera

procedura consiste in tre passaggi successivi: ottenimento di uno pseudospettro variazionale sufficientemente ricco di elementi, calcolo dello pseudospettro principale ed infine raccordo con una curva continua dei punti discreti forniti dalla ST.

4.3.1. Pseudospettro variazionale.

Bisogna tener ben presente che, affinché il metodo ST sia efficiente, lo pseudospettro variazionale di partenza deve contenere un elevato numero di elementi, cioè i momenti devono convergere fino ad un certo ordine. Come è stato già illustrato nel paragrafo 2.4.4. relativo alla teoria ST, l'Hamiltoniano KS viene fissato a priori con un calcolo SCF con una base accurata ma di uso corrente (ad esempio DZP) ed in uno step successivo il medesimo Hamiltoniano viene diagonalizzato in una base molto estesa. Ciò può essere facilmente realizzato con il programma HFS salvando su file (TAPE13) la densità SCF e successivamente procedendo con un "restart" con zero iterazioni (che corrisponde alla sola diagonalizzazione) sulla base grande. Quest'ultimo passaggio è molto delicato in quanto ci può essere una dipendenza lineare numerica tra gli elementi di base che può deteriorare i risultati od addirittura impedire lo svolgimento regolare della diagonalizzazione stessa. Per impedire che ciò si verifichi entro limiti ragionevoli è indispensabile aumentare l'accuratezza dell'integrazione numerica di Te Velde scegliendo particolari valori dei parametri dell'algoritmo; dopo alcuni test iniziali il seguente set di parametri si è sempre rivelato valido in tutte le situazioni dell'ampia casistica considerata nella presente tesi: ACCINT=10, FRANGE=70, NOUTER=6 e DISHUL=2. Il loro significato, nell'ordine, è il seguente: numero di cifre significative richieste (in pratica modifica l'ordine di integrazione gaussiana), estensione massima della regione esterna in a.u. (serve per integrare bene su funzioni molto diffuse), partizione della regione esterna in un numero definito di parti radiali ed, infine, distanza tra le sfere atomiche e la regione esterna.

L'efficienza dello schema di integrazione può essere controllata confrontando i valori della normalizzazione numerica su tutti gli elementi di base con il valore analitico noto: in questo modo gli errori relativi sono

generalmente inferiori a 10^{-9} , che rappresenta in media il grado di accuratezza di questo tipo di calcolo nella presente tesi.

Oltre all'integrazione e' molto importante che gli elementi di base siano ben distribuiti, ad esempio evitando esponenti troppo vicini uno all'altro tali da innescare dipendenze lineari. Per tenere sotto controllo questo effetto, prima di procedere con il calcolo si effettua una diagonalizzazione della matrice di sovrapposizione, il cui autovalore minimo e' un buon indicatore di dipendenza lineare numerica: essendo questa piu' forte quanto piu' piccolo l'autovalore. Un autovalore minimo non piu' piccolo di 10^{-11} ha sempre garantito la stabilita' numerica in tutti i casi esaminati.

Per quanto riguarda la costruzione della base molto estesa da cui si estrae lo pseudospettro variazionale, e' stato impiegato un criterio "even tempered", cioe' sono stati inseriti, nei set di base gia' esistenti, ulteriori elementi con gli esponenti in progressione geometrica, avendo cura di evitare dipendenze lineari numeriche con il criterio del minimo autovalore della matrice S precedentemente descritto. Un tipico set di base ottenuto in questo modo per la molecola di CO e' riportato in tabella 1.

Tabella 1

Esponenti della base estesa (STO) usata per CO.

1s	2p	3d
<u>Carbon</u>		
9.66836	7.07990	6.
7.2839	4.6456	4.243
5.48751	3.04833	3.
3.43184	2.377	2.121
2.3068	1.85359	1.5
1.55063	1.4538	1.061
1.19048	1.14016	0.75
0.9158	0.80298	
0.7044		
0.5419		
<u>Oxygen</u>		
12.89105	9.53550	5.6
9.845	4.18065	3.2
7.51818	3.239	2.5
6.045	2.51031	1.732
4.86264	1.95	1.2
3.086	1.50781	0.83
1.91655	1.08528	
1.56389	0.7714	
1.048		
0.859		

4.3.2. Pseudospettro principale.

Dal punto di vista teorico l'estrazione dello pseudospettro principale di ordine n da quello variazionale consiste nella risoluzione delle $2n$ equazioni non-lineari (2.33) dei momenti nelle n energie ed n intensita' incognite, come descritto nella sezione 2.4.4.. La risoluzione diretta del sistema ad equazioni non-lineari non e' pero' conveniente a causa di instabilita' numeriche [50], percio' e' stato impiegato un algoritmo specifico. Infatti il problema non lineare puo' essere riformulato diversamente: impiegando un'espansione nei momenti del cosiddetto integrale di Stieltjes [50], che corrisponde ad una serie convergente ad un approssimante di Pade' ed ad una frazione continua. Cio' porta a delle relazioni di ricorrenza sui coefficienti delle frazioni continue e degli approssimanti di Pade', che vengono usate per costruire una matrice la cui diagonalizzazione permette di risolvere il problema in modo piu' stabile anche ad ordini elevati. Questo procedimento, che nel complesso e' abbastanza elaborato ed e' descritto in modo preciso in ref. [50], e' stato effettivamente usato nel codice FORTRAN che esegue lo Stieltjes Imaging e permette calcoli numericamente stabili fino a circa l'ordine 40.

Bisogna comunque considerare che la limitazione principale all'impiego di ordini elevati consiste nel numero di termini dello pseudospettro variazionale. Infatti si osserva che esiste un range di ordini entro il quale i risultati sono pressoché sovrapponibili, mentre ad ordini superiori si innescano oscillazioni spurie a causa della mancata convergenza dei momenti. Dalla casistica esaminata in questa tesi si puo' dedurre che per le piccole molecole (ad esempio CO) gli pseudospettri principali di ordine da 6 a 10 sono effettivamente convergenti, mentre per le molecole piu' grandi (TiCl_4 e $\text{Cr}(\text{CO})_6$) risultati accettabili sono ottenibili fino all'ordine 18. Cio' consente di affermare che il presente metodo e' tanto piu' efficiente quanto piu' grande e' la molecola, perche' e' possibile usare basi molto estese senza incorrere in dipendenze lineari. Inoltre gli ordini troppo bassi (<6) tendono a smussare eccessivamente i profili e vanno quindi scartati. Infine e' stato osservato, mediante prove su sistemi modello (buche di potenziale), che la tecnica Stieltjes Imaging e' incapace di risolvere strutture troppo strette ed e' quindi applicabile in modo efficiente solo se i profili sono abbastanza dolci.

4.3.3. Raccordo continuo delle derivate di Stieltjes.

Lo pseudospettro principale e' costruito ovviamente da un numero finito di elementi, quindi sarebbe rappresentabile graficamente come un istogramma e non come una curva continua. La sezione d'urto e' comunque estraibile dall'istogramma stesso mediante la derivata di Stieltjes, fornendo un insieme finito di punti discreti, come descritto nella sezione 2.4.4.. Nel corso della presente tesi oltre al calcolo della sezione d'urto nei punti discreti, e' stato anche sviluppato un metodo in grado di fornire un profilo continuo.

L'unico procedimento di questo tipo riportato in letteratura [65] consiste in un best-fit ai minimi quadrati della distribuzione cumulativa:

$$(4.8) F^P(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_k < \varepsilon} f_k^P$$

con polinomi di quinto grado in $1/E$ (dove E e' l'energia di eccitazione). I coefficienti dei polinomi vengono determinati minimizzando gli scarti della curva rispetto ai punti medi dei salti dell'istogramma cumulativo $F^P(\varepsilon)$, a questo punto la derivata dei polinomi viene fatta in modo analitico e si ottiene il profilo continuo della sezione d'urto. Da calcoli di prova e' stato visto che questo procedimento funziona bene solamente per profili molto poco strutturati e quindi si e' preferito modificarlo leggermente. Considerato che il metodo funziona male essenzialmente per il carattere esteso dei polinomi in $1/E$ che impediscono un buon accomodamento sul profilo cumulato, si sono impiegate piuttosto come funzioni di fitting le spline cubiche. Per definire le funzioni spline e' necessario fissare a priori una griglia di nodi, che dovrebbe essere piu' densa nelle regioni piu' strutturate. Cio' e' stato realizzato automaticamente fissando un numero intero n a priori e quindi ponendo un nodo ogni n punti medi dell'istogramma; si e' visto che risultati stabili si ottengono se si pone un nodo ogni 4 punti medi.

4.4. RISOLUZIONE DELLE EQUAZIONI ATOMICHE DI KOHN-SHAM.

Nel corso di questa tesi e' stata sviluppata una serie di programmi FORTRAN atomici basati sulla DFT per risolvere le equazioni di Kohn-Sham e successivamente di realizzare due ulteriori operazioni: calcolo di sezioni d'urto LDA e TDLDA. Ci sono parecchi motivi che giustificano questa scelta: la maggior semplicita' computazionale rispetto alle molecole, la possibilita' di effettuare piu' facilmente numerosi test preliminari, l'elevata accuratezza ottenibile, la disponibilita' di confronto con altri metodi riportati in letteratura ed infine la presenza di misure sperimentali estremamente accurate. Naturalmente, dal punto di vista prettamente chimico, gli atomi sono un sottocaso molto limitato rispetto alle molecole, ma rappresentano un passaggio obbligato intermedio per lo sviluppo di nuove metodologie. Il tipo di approccio atomico in base finita e' stato impiegato con lo scopo di estendere il metodo alle molecole. In particolare le generalizzazioni al caso molecolare nell'ambito di un approccio monocentrico, anche se computazionalmente parecchio piu' impegnativa, non presenta difficolta' di principio. L'estensione ad un approccio LCAO, che pure e' possibile, richiederebbe invece un grosso lavoro numerico per la valutazione accurata degli integrali richiesti.

4.4.1. Equazioni KS atomiche: stati legati.

Nel caso della simmetria sferica la coordinata radiale e' separabile da quelle angolari e le equazioni di KS assumono la seguente forma:

$$(4.9) \quad \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] P_i(r) = \epsilon_i P_i(r), \quad \varphi_i \equiv \varphi_{nlm} \equiv R_{nl} Y_{lm},$$

$$P_i = rR_i$$

dove Z e' il numero atomico, V_H e V_{XC} rispettivamente il potenziale di Hartree (Coulombiano classico) ed il potenziale di scambio e correlazione. Queste sono risolte con il metodo di Galerkin in base finita, cioe' calcolando gli elementi di matrice dell'Hamiltoniano KS sulla base e quindi eseguendo una diagonalizzazione generalizzata:

$$(4.10) \text{ HC=SCE}$$

Naturalmente i due termini V_H e V_{XC} dipendono dalla densità e quindi è necessario partire da un guess iniziale e procedere in modo SCF riaggiornando la densità ogni giro, fino a convergenza. La base impiegata è costituita dalle funzioni B-spline [66] che sono dei polinomi a tratti di grado definito a supporto compatto locale e che soddisfano particolari condizioni di continuità sulle derivate. Più in dettaglio sono definite su un intervallo chiuso $[a,b]$ su cui sia stata ricavata una griglia che lo ripartisca in m sottointervalli tramite $m-1$ nodi interni t_i (anche coincidenti):

$$(4.11) \quad a \leq t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_{m-1} \leq b$$

Lo spline $B_i(x)$ di ordine k e di grado $n=k-1$ soddisfa le seguenti proprietà:

- 1) $B_i(x)$ è identicamente nullo fuori da $[t_i, t_{i+k}]$
- 2) $B_i(x)$ è strettamente positivo (>0) in (t_i, t_{i+k})
- 3) $\sum_i B_i(x) = \sum_{i=p}^q B_i(x) = 1$, $p=r+1-k$, $q=s-1$ per x in (t_r, t_s)

Le B-spline sono inoltre di classe C^{k-j-1} su $[a,b]$ dove j è la molteplicità dei nodi interni, proprietà realizzata imponendo le seguenti condizioni di continuità delle $n-1$ derivate su ogni nodo:

$$(4.11) \quad \begin{aligned} B^+(t_i) &= B^-(t_i) \\ B'^+(t_i) &= B'^-(t_i) \\ &\dots \\ B^{(n-1)+}(t_i) &= B^{(n-1)-}(t_i) \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, m-1$$

Si hanno quindi $n(m-1)$ vincoli (le condizioni di continuità) e $m(n+1)$ parametri liberi (i coefficienti dei polinomi), ne consegue che la dimensione della base è $m+n$ ovvero $m-1+k$, cioè corrisponde alla somma tra il numero di nodi interni e l'ordine delle spline. Dal metodo con cui sono costruite e dalle loro proprietà, risulta agevole l'incremento di funzioni di base, ad esempio infittendo i nodi della griglia od aumentando l'ordine. Inoltre consegue dal fatto

di essere a supporto compatto locale, che gli elementi di matrice tra spline "distanti" piu' di k nodi sono nulli:

$$(4.12) \quad |i - j| \geq k \Rightarrow B_i(x)B_j(x)f(r) = 0$$

causando una notevole sparsita' nelle matrici con forte economia di calcolo dei loro elementi.

Per quanto riguarda la scelta della griglia dei nodi si e' seguita l'idea di C. Froese Fischer [20], con spaziatura lineare vicino al nucleo, poi esponenziale ed infine lineare. La parte esponenziale non e' stata impiegata fino alla distanza di cutoff (R_{\max}) perche', in previsione di un calcolo nel continuo, si e' mantenuto un passo sempre inferiore (pari circa alla meta') della lunghezza d'onda del fotoelettrone. L'intervallo di definizione delle splines si estende da $r=0$ a $r=R_{\max}$ (cutoff), quest'ultimo variabile a seconda dei vari casi, generalmente pari a 10 o piu' a.u.. Sono sempre stati impiegati nodi interni semplici (cioe' a molteplicita' uno), mentre ai nodi estremi e' stata imposta una molteplicita' pari all'ordine delle splines, in modo tale che la prima e l'ultima spline siano diverse da zero rispettivamente per $r=0$ e per $r=R_{\max}$. Poiche' gli stati legati obbediscono alle due condizioni al contorno $P_l \rightarrow 0$ per $r \rightarrow 0$ e $P_l \rightarrow 0$ per $r \rightarrow \infty$, la prima e l'ultima spline devono essere eliminate dal set di base.

Per quanto riguarda il calcolo del potenziale di Hartree dalla densita' si e' preferito evitare l'integrazione diretta:

$$(4.13) \quad V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

risolvendo piuttosto l'equazione di Poisson:

$$(4.14) \quad \nabla^2 V_H = -4\pi\rho$$

che nel caso sferico totalmente simmetrico (momento angolare $l=0$) per la coordinata radiale assume la seguente forma:

$$(4.15) \quad \frac{d^2 Y}{dr^2} = -4\pi\rho r$$

dove $Y=rV_H$ e' sottoposta alle condizioni $Y \rightarrow 0$ per $r \rightarrow 0$ e $Y \rightarrow N$ per $r \rightarrow \infty$, dove N e' il numero di elettroni. Il metodo di Galerkin nella stessa base di B-spline puo' essere impiegato per la risoluzione dell'equazione di Poisson, riducendo il problema ad un sistema di equazioni lineari non omogeneo $Ay=b$, in cui A e' la rappresentazione matriciale della derivata seconda sulla base, y e' il vettore incognito dei coefficienti di base di $Y=rV_H$ e b e' il vettore degli integrali del secondo membro sulla base, cioe' $b_i = \langle B_i | -4\pi\rho r \rangle$.

In questo caso le condizioni al contorno impongono la soppressione solo della prima spline: l'ultima invece deve essere mantenuta in quanto Y a grandi distanze tende a N , dove N e' il numero di elettroni.

Il potenziale V_{XC} non presenta particolari problemi numerici in quanto, nel caso LDA, e' una funzione della densita' nota a priori ($X\alpha$ [34] o VWN [37]). Nell'unico caso NLDA studiato (potenziale VLB [40]), V_{XC} e' una funzione della densita' e del suo gradiente, ed e' numericamente instabile nelle regioni di densita' molto bassa (a grandi distanze dal nucleo). Nel caso atomico comunque il potenziale VLB ha il seguente comportamento asintotico:

$$(4.16) \lim_{r \rightarrow 0} v_{XC}^{VLB}(r) = -\frac{1}{K+r}$$

dove K e' una costante che vale circa 1 a.u. per i gas nobili [67] e quindi il potenziale puo' essere estrapolato analiticamente poco prima di diventare instabile. Un'estrapolazione dimostratasi sempre efficace consiste nel calcolare K sul primo nodo in cui la densita' e' inferiore a 10^{-5} a.u. e quindi valutare $v_{XC}^{VLB}(r)$ a distanze maggiori con l'espressione asintotica (4.16).

4.4.2. Spettro continuo.

Una volta fissato l'Hamiltoniano KS e l'energia del fotoelettrone $E=\frac{1}{2}k^2$ gli stati del continuo ϕ_k sono le soluzioni dell'equazione omogenea (2.24).

Un metodo molto efficiente [20,21] di risoluzione in base L^2 consiste nell'iterazione inversa: definita la matrice $A=H-ES$ ed un guess iniziale per lo stato continuo $\phi_k^{(0)}$ si itera come segue:

$$(4.17) \varphi_k^{(i+1)} = \mathbf{A}^{-1} \varphi_k^{(i)}$$

ottenendo la convergenza per $\varphi_k^{(n)}$, previa normalizzazione, nel giro di pochissime iterazioni (di solito 2 o 3). Il procedimento viene svolto nella medesima base degli stati legati, mantenendo però l'ultima spline, indispensabile a causa del comportamento oscillatorio a grandi distanze. L'inversione della matrice \mathbf{A} non è realmente necessaria in quanto è molto più conveniente risolvere il sistema lineare:

$$(4.18) \mathbf{A} \varphi_k^{(i+1)} = \varphi_k^{(i)}$$

con il metodo di decomposizione LU.

La normalizzazione nel continuo viene fatta tramite un fitting a grandi distanze sulle soluzioni asintotiche analitiche [59]: in pratica si risolve il seguente sistema:

$$(4.19) \begin{aligned} \varphi_k(r_1) &= C_R f(r_1) + C_I g(r_1) \\ \varphi_k(r_2) &= C_R f(r_2) + C_I g(r_2) \end{aligned}$$

dove r_1 ed r_2 sono i due nodi più esterni, f e g sono rispettivamente la soluzione regolare ed irregolare dell'equazione di Coulomb [68] e C_R e C_I i due coefficienti incogniti. La φ_k viene infine normalizzata dividendola per $\sqrt{C_R^2 + C_I^2}$ e lo shift di fase è dato da $\delta_l = \arctg \frac{C_I}{C_R}$, che deve essere sommato allo shift coulombiano $\sigma = \arg \Gamma(l+1+i\gamma)$ dove $\gamma = -(Z-N)/k$ e N è il numero totale di elettroni. Dagli integrali di dipolo tra stato iniziale e stato finale normalizzato e da differenze di shift di fase si ottengono la sezione d'urto ed il parametro di asimmetria con le espressioni standard [59].

4.5. METODO NUMERICO DEL TDLDA ATOMICO.

Anche in questo caso è stata impiegata l'espansione in base di B-spline per ambientare in uno spazio a dimensione finita le equazioni del modello. Il

procedimento computazionale consiste nel risolvere, in fasi successive, i seguenti passaggi: dato l'hamiltoniano di Kohn-Sham viene risolta l'equazione non-omogenea, dalle sue soluzioni si costruisce la densità indotta e da questa il potenziale SCF, ripetendo il ciclo fino a convergenza; infine viene calcolata la sezione d'urto ed il parametro di asimmetria.

4.5.1. Equazione non omogenea.

Il metodo di Galerkin con funzioni B-spline viene applicato all'equazione non omogenea, che viene ricondotta ad un sistema di equazioni lineari algebriche:

$$(4.20) \mathbf{A}\mathbf{b}=\mathbf{c}$$

dove \mathbf{A} è la matrice definita da $\mathbf{A} = \mathbf{H}_{KS} + (-\varepsilon_i \pm \omega)\mathbf{I}$ e \mathbf{b} e \mathbf{c} sono i vettori dei coefficienti rispettivamente della perturbazione al I ordine della funzione d'onda e del termine destro della (3.10). Si può osservare che, se nella costruzione della matrice \mathbf{A} vengono usati proprio gli ε_i (autovalori KS) come precedentemente descritto, allora il termine destro della (3.10) si riduce a $\Phi^{SCF}|i\rangle$, come dimostrato con un teorema in Ref. [60]. Ciò semplifica il calcolo ma introduce errori nei limiti di ionizzazione, in quanto è noto che gli ε_i non sono buone approssimazioni dei potenziali di ionizzazione. Nella presente tesi si è preferito utilizzare le energie di ionizzazione sperimentali e quindi senza poter semplificare il termine destro dell'equazione non-omogenea. Quest'ultimo prevede una somma infinita e quindi non è trattabile numericamente in questa forma, tuttavia può essere facilmente ricondotto ad un'espressione del tipo:

$$(4.21) \hat{P}\Phi^{SCF}|i\rangle$$

dove \hat{P} è un operatore di proiezione sullo spazio complementare a quello degli stati legati, proiezione che è facilmente realizzabile per mezzo di un'ortogonalizzazione di Gram-Schmidt.

Una notevole complicazione, intrinseca all'equazione non omogenea, sta nelle condizioni al contorno di $\varphi^{(1,\pm)}$ che sono dipendenti da $\varepsilon_i \pm \omega$: se $\varepsilon_i \pm \omega < 0$ si hanno le stesse condizioni al contorno degli stati legati, mentre se $\varepsilon_i + \omega > 0$ si hanno

quelle del continuo; cio' si traduce nell'impiego o meno dell'ultima spline e nella successiva normalizzazione e calcolo degli shift di fase tramite il fitting coulombiano precedentemente descritto. Un'ulteriore osservazione di fondamentale importanza numerica e' che la soluzione della non-omogenea non legata contiene (oltre alla soluzione $f(r)$ particolare trovata con il metodo di Galerkin) anche una certa parte di soluzione omogenea [60] $g(r)$:

$$(4.22) \varphi_i^{(1,-)}(r) = f(r) + ag(r)$$

dove a e' una costante complessa che dipende dalle condizioni al contorno. Nel caso specifico devono essere imposte le condizioni di onda uscente e la costante a assume la seguente forma [60]:

$$(4.23) a = -\frac{e^{i\delta}}{C_g} (C_{f1} e^{-i\delta_1} + iC_{f2} e^{-i\delta_2})$$

in cui δ e C_g sono lo shift e la normalizzazione di g (che e' sempre reale) mentre δ_1 , C_{f1} , δ_2 e C_{f2} sono rispettivamente gli shift di fase e la normalizzazione della parte reale ed immaginaria di f . f e' una funzione complessa perche', anche partendo dal guess iniziale $\Phi^{SCF} = \Phi^{EXT}$ reale, dopo il primo loop SCF la soluzione della non-omogenea sara' complessa per soddisfare le condizioni di onda uscente, e quindi anche la densita' e Φ^{SCF} saranno quantita' complesse.

4.5.2. Descrizione accurata delle serie Rydbreg.

Il metodo fin qui esposto per la risoluzione dell'equazione non omogenea e' in linea di principio utilizzabile per descrivere le risonanze delle autoionizzazioni di tipo Rydberg per atomi a guscio chiuso. Tuttavia alcuni calcoli preliminari hanno mostrato che lo schema e' ben poco efficiente, nel senso che per ottenere un congruo numero di termini della serie e' necessario utilizzare un R_{max} di cutoff molto grande, altrimenti vengono previste solo poche e distorte risonanze, come si vede in fig.1.

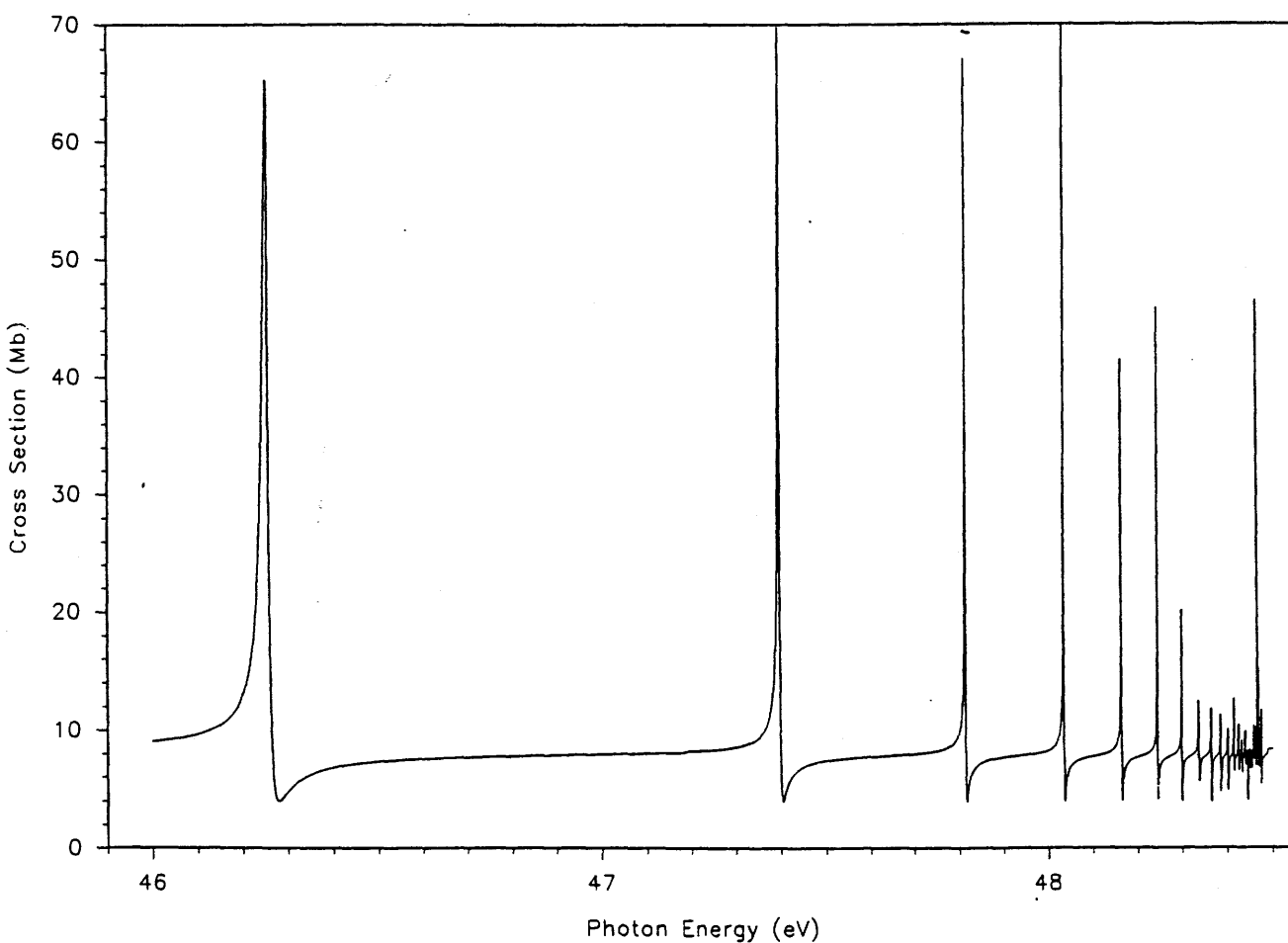
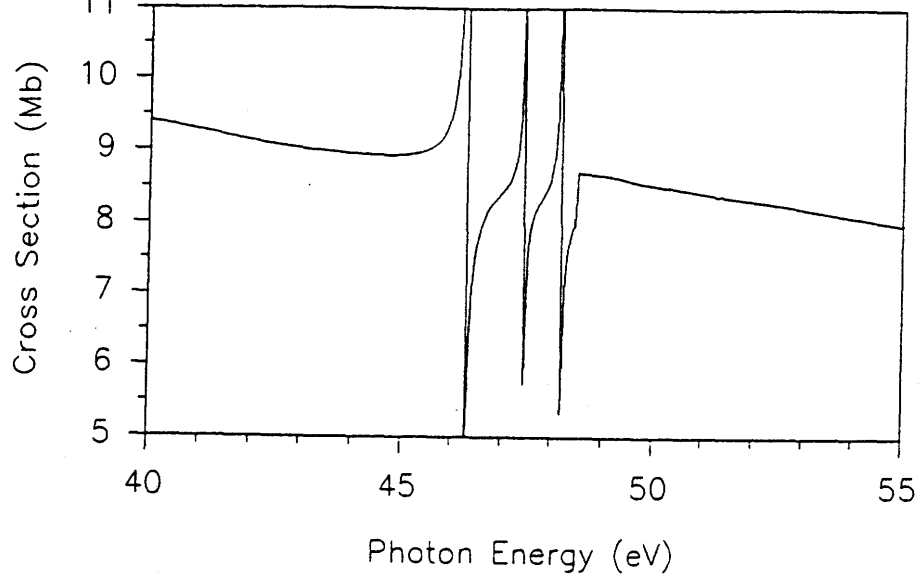


Figura 1: Profilo di sezione d'urto totale TDLDA del neon nel range di energia delle autoionizzazioni $2s \rightarrow np$. Grafico superiore: condizioni al contorno normali; grafico inferiore: condizioni al contorno modificate tramite la derivata logaritmica.

Per aumentare il numero di termini della serie senza appesantire il calcolo si e' proceduto come segue, relativamente al solo caso $\varepsilon_{\text{HOMO}} < \varepsilon_i + \omega < 0$, cioe' per stati legati compresi tra il piu' alto stato occupato e la soglia di ionizzazione. E' stata costruita una griglia a partire da R_{max} fino al valore estremamente alto di 10000 a.u. con passo di tipo esponenziale per un totale di circa 30 intervalli. Su questa griglia sono state costruite le funzioni B-spline per mezzo delle quali e' stata risolta l'equazione Coulombiana $\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)f = (\varepsilon_i + \omega)f$ con il metodo dell'iterazione inversa, con l'unica condizione al contorno all'infinito per stati legati. Il potenziale Coulombiano e' giustificato dal comportamento asintotico di $v_{\text{XC}}^{\text{VLB}}$ [40]. Risolta la precedente equazione e' stata calcolata la derivata logaritmica $DL = \frac{f'(R_{\text{max}})}{f(R_{\text{max}})}$ della soluzione a R_{max} .

Infine sono state modificate le condizioni al contorno di questi stati proprio nell'equazione non-omogenea: mentre prima la perturbazione al primo ordine della funzione d'onda decadeva a zero ad R_{max} , adesso viene imposto che ad R_{max} la derivata logaritmica della soluzione sia uguale a quella determinata usando la griglia esponenziale fino a 10000 a.u., come precedentemente descritto.

La figura 1 riporta il risultato di due calcoli dello stesso tipo, essendo l'unica differenza la condizione al contorno della derivata logaritmica, come si vede questo metodo e' risultato estremamente efficiente.

4.5.3. Miglioramento del fitting asintotico.

A livello TDLDA e' stato usato sempre $v_{\text{XC}}^{\text{VLB}}$ [40] come potenziale di scambio e correlazione, ed alcuni problemi dovuti alle proprieta' di questo potenziale sono stati riscontrati. In particolare bisogna tener conto che il limite asintotico (4.16) diventa Coulombiano puro solo quando $K \ll r$, e poiche' K e' dell'ordine di 1 a.u. sarebbero richieste parecchie decine di a.u. per R_{max} . Comunque per $r > K$ si ha che:

$$(4.24) \quad -\frac{1}{K+r} = -\frac{1}{r} + \frac{K}{r^2} - \frac{K^2}{r^3} + \dots$$

e quindi il termine dominante e' Coulombiano e la procedura di fitting rimane rigorosamente giustificata [69]. Per aumentare l'efficienza del fitting senza usare R_{\max} esageratamente troppo elevati, si puo' partire da alcune osservazioni: l'equazione di Coulomb ha la seguente forma:

$$(4.25) \left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{L(L+1)}{\rho^2} - \frac{2\eta}{\rho} + 1 \right] \Psi = 0, \quad \rho = kr, \quad \eta = Z/k$$

nel nostro caso pero' il potenziale non e' coulombiano e l'equazione diventa:

$$(4.26) \left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{L(L+1)}{\rho^2} - \frac{2\eta}{\rho+kK} + 1 \right] \Psi = 0$$

espandendo in serie si trova che l'errore e' del secondo ordine e precisamente $2\eta kK/\rho^2$. Per ridurre l'errore al terzo ordine si usi la coordinata traslata $\rho' = \rho + K$, l'equazione diventa:

$$(4.27) \left[\frac{d^2}{d\rho'^2} - \frac{L(L+1)}{(\rho' - kK)^2} - \frac{2\eta}{\rho'} + 1 \right] \Psi = 0$$

espandendo in serie si trova che l'errore viene ridotto al terzo ordine: $2L(L+1)Kk/\rho'^3$.

Procedendo come sopra (cioe' valutando al momento del fitting le funzioni di Coulomb in $r+K$ invece che in r) si migliora notevolmente l'efficienza, come si vede dal confronto in fig. 2: nel caso meno accurato (senza la traslazione della coordinata) si osservano oscillazioni spurie vicino alla soglia, che invece sono praticamente invisibili se si applica il procedimento appena descritto. In ogni caso l'errore si riduce come si aumenta ρ , cioe' aumentando R_{\max} o l'energia del fotoelettrone (allontanandosi dalla soglia).

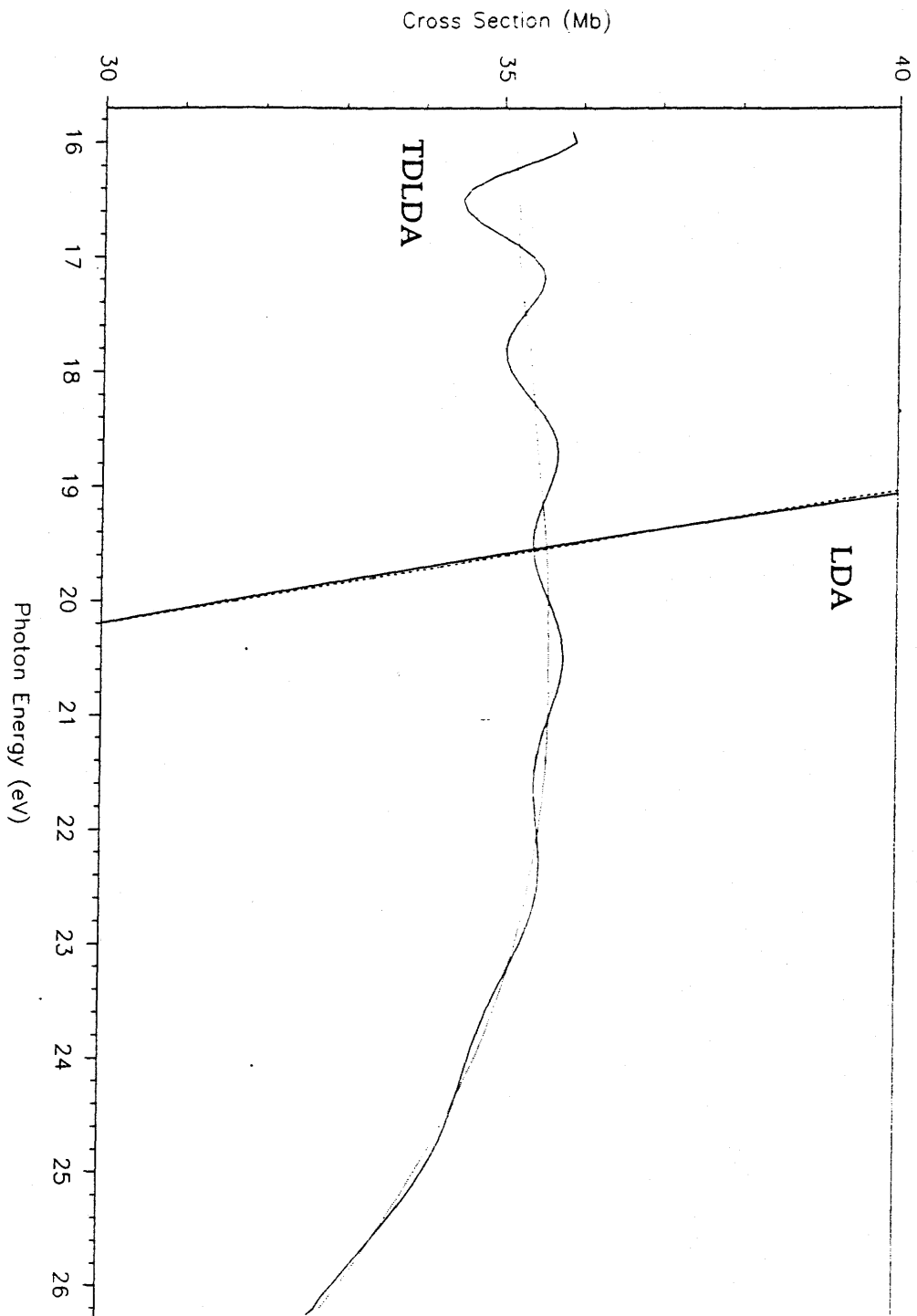


Figura 2: Profilo di sezione d'urto totale TDLDA ed LDA dell'argon a basse energie. Profilo continuo: fitting asintotico normale, profilo tratteggiato: fitting asintotico con funzione di Coulomb traslata.

4.5.4. Calcolo del potenziale SCF.

Dopo aver risolto l'equazione non-omogenea ed aver determinato la densità indotta complessa, bisogna determinare Φ^{SCF} tramite la (3.8). Il termine di Hartree è stato risolto, analogamente al caso Kohn-Sham, per mezzo dell'equazione di Poisson, che in questo caso ha però la simmetria di dipolo e deve essere applicata separatamente alla parte reale ed immaginaria di δn .

Per quanto riguarda lo screening di scambio e correlazione $\left. \frac{\partial V_{XC}}{\partial n} \right|_{n(\mathbf{r})} \delta n$, la derivata del potenziale viene calcolata alla densità dello stato fondamentale, cioè al cosiddetto limite adiabatico [70]. Bisogna considerare che ciò è difficilmente applicabile a v_{XC}^{VLB} che è usato in questo tipo di calcoli e che comunque lo screening di scambio e correlazione gioca un ruolo di secondaria importanza nel calcolo delle sezioni d'urto. Ciò ha indotto la scelta del più semplice potenziale $X\alpha$ con $\alpha=0.7$ per il calcolo della derivata, decisione legittima in quanto la coda coulombiana di v_{XC}^{VLB} è indispensabile a livello H_{KS} per garantire l'esistenza degli stati Rydberg ma non è in generale importante per lo screening. Si può finalmente osservare che l'utilizzo di un tipo diverso di v_{XC} tra livello KS e TDLDA è già stato riportato in letteratura [56] e consisteva in una correzione SIC che era effettuata solo su H_{KS} ma non sullo screening, per evitare una discontinuità [60]; procedura nota come PSIC (Partial SIC).

4.5.5. Convergenza di Φ^{SCF} e check numerici.

I calcoli condotti nel modo appena descritto, cioè con Φ^{SCF} ricalcolato direttamente in ogni ciclo, si sono dimostrati rapidamente convergenti nel caso di sistemi "rigidi" (con elettroni poco mobili) come il neon, mentre sono rapidamente divergenti in sistemi più "soft" (Ar e Kr). Questo problema, peraltro tipico di calcoli SCF [71], è stato inizialmente affrontato con una procedura di damping: $\Phi^{SCF} = \lambda \Phi^{NEW} + (1-\lambda) \Phi^{OLD}$ in cui NEW e OLD indicano il potenziale rispettivamente dell'ultimo e penultimo ciclo. Questo espediente si è dimostrato valido (permette la convergenza), ma ben poco efficiente, infatti con un λ ottimizzato, per convergere con un calcolo sull'argon, sono necessarie circa 80 iterazioni.

Molto valido si e' invece dimostrato l'acceleratore di convergenza noto come δ^2 di Aitken, gia' impiegato in vecchi codici TDLDA [72], che converge in meno di 10 iterazioni anche nei casi piu' patologici ed e' sempre stato usato nel corso di questa tesi.

Infine si puo' citare un check numerico molto utile ad individuare deficienze nel calcolo: la sezione d'urto totale puo' essere calcolata sia direttamente con la (3.5), sia come somma di quelle parziali date dalla (3.9). In linea di principio i metodi sono diversi e coincidono solo per la soluzione esatta delle equazioni del modello [60], le eventuali discrepanze devono quindi essere attribuite a difficolta' numeriche come la limitatezza della base o l'insufficiente severita' nel criterio di convergenza. Nei casi qui esaminati la discrepanze relative osservate sono nell'ordine dello 0.01%.

4.5.6. Fitting dei profili delle risonanze di Fano con un'espressione analitica.

I calcoli TDLDA sono stati applicati alla descrizione di risonanze di autoionizzazione nei gas nobili. La teoria prevede che queste risonanze abbiano, entro certi limiti, la seguente forma analitica [73]:

$$(4.28) \quad \sigma = \sigma_0(1 + a\varepsilon) \left[\rho^2 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} - \rho^2 + 1 \right]$$

in cui ε e' l'energia di eccitazione ridotta:

$$(4.29) \quad \varepsilon = \frac{2(E - E_R)}{\Gamma}$$

e σ_0 , a , ρ^2 , E_R e Γ sono dei parametri, che peraltro sono anche ricavabili dall'esperimento. Il set dei parametri puo' essere determinato dal calcolo, minimizzando il quadrato degli scarti tra curva di fitting e valori calcolati. Essendo la funzione altamente non-lineare il procedimento non e' sempre numericamente stabile. Per la minimizzazione e' stata impiegata la routine E04JAF della libreria NAG che utilizza un metodo quasi-Newton. Se il guess

iniziale, in particolare E_R , e' scelto con cura, la minimizzazione e' molto efficiente e la curva di fitting risulta essere praticamente sovrapposta a tutti i punti calcolati.

5 CALCOLI DI SHIFT CHIMICI DI ENERGIE DI IONIZZAZIONE DI CORE CON METODO DF-LCAO IN GRANDI MOLECOLE.

L'importanza degli shift chimici nelle energie di ionizzazione di core sta nel fatto che possono fornire informazioni sull'intorno del singolo atomo ionizzato, anche in sistemi molto complessi [3]. Inoltre gli shift indicano la tendenza di un particolare sito atomico ad accettare densità elettronica e ciò può essere messo in relazione a varie proprietà quali la reattività, i calori di formazione, le affinità protoniche e la distribuzioni di carica [3,74]. Gli studi più recenti in questo ambito riguardano molecole modello per polimeri [2,75-78] e shift di superficie nei solidi [79-82].

In generale il supporto teorico è utile per interpretare i dati e, se sufficientemente accurato, può integrare lacune dell'esperimento. Per sistemi molto estesi esistono modelli empirici [74,82], ma per molecole moderatamente grandi è possibile procedere con il calcolo accurato.

Poiché nella ionizzazione di core il rilassamento gioca un ruolo notevole [3], i calcoli devono tenerne debitamente conto, ad esempio con una procedura Δ SCF, mentre gli effetti di correlazione trattabili solo a livelli superiori di Hartree-Fock, sono poco importanti ed in genere trascurabili [3].

Il limite principale al calcolo risiede in genere nell'estensione del sistema, ne consegue che il metodo DF, grazie alla sua economia di calcolo, si presta bene ad indagini di questo tipo anche su grandi sistemi. Tuttavia fino ad ora i calcoli DFT di energie di ionizzazione sono stati effettuati con schemi semplificati (TS) [83], a causa di difficoltà numeriche inerenti la procedura Δ SCF; con l'unica eccezione di un recente lavoro [84]. Comunque grazie all'introduzione di efficienti schemi d'integrazione numerica [61] e di accurate procedure di calcolo a livello Δ SCF [62], è ormai possibile affrontare accuratamente questo problema.

Lo scopo di questo lavoro è di verificare la potenzialità e l'accuratezza dello schema Δ SCF-DF nella previsione di shift chimici su un'ampia gamma di sistemi, comprendenti piccole molecole di cui sono noti calcoli ab-initio e grandi sistemi, quali molecole organiche o complessi di metalli di transizione [46]. E'

stato dato particolare risalto piu' all'andamento generale che alle singole molecole, inoltre bisogna tener presente che i dati sperimentali di confronto provengono da svariate fonti, e quindi non si puo' escludere che alcune notevoli discrepanze osservate tra calcolo ed esperimento derivino da quest'ultimo.

5.1. DETTAGLI COMPUTAZIONALI.

I calcoli, tutti di tipo DF-LCAO, sono stati fatti con il programma ADF di Baerends e collaboratori. E' stata utilizzata una base STO doppio zeta (DZ) con esponenti ottimizzati [85], con l'aggiunta di una o due funzioni di polarizzazione per dare una base DZP. Gli esponenti della STO 3d di polarizzazione sono i seguenti: 2.5 (C); 1.5, 2.5 (N); 2.0 (O); 1.5, 3.0 (F), 1.8 (Cl); 1.7 (S). Per l'atomo di Cr non e' stata usata alcuna polarizzazione. Per l'idrogeno si e' impiegata la seguente base 3s1p: $\alpha_{1s}=0.69, 0.92, 1.58$; $\alpha_{2p}=1.0$.

Per provare la convergenza e' stata impiegata anche una base estesa [86] insieme alle gia' citate polarizzazioni STO 3d, mentre per l'idrogeno e' stato usato lo stesso set 3s1p. Un set di funzioni ausiliarie STO viene usato per fittare la densita' elettronica, queste vengono determinate facendo tutti i prodotti possibili tra le funzioni di base e quindi diradando opportunamente l'insieme cosi' formato per evitare dipendenze lineari numeriche.

Tutti i calcoli sono stati effettuati con il formalismo ristretto impiegando il potenziale di scambio e correlazione $X\alpha$ con $\alpha=0.7$ [35] e con le geometrie sperimentali. In alcuni calcoli preliminari di prova si e' impiegato $\alpha=0.75$, lo schema non-ristretto (spin polarizzato LSD) ed il potenziale VWN [37] con o senza la correzione di Stoll et al. [87] (VWN/S). In presenza di siti atomici equivalenti la simmetria e' stata ridotta per permettere la localizzazione della buca di core.

5.2. RISULTATI E DISCUSSIONE.

Prima di esporre i risultati delle varie serie di molecole studiate e' necessario fissare una volta per tutte un metodo generale che sia un valido compromesso tra accuratezza e sforzo computazionale; cio' in pratica si traduce nella scelta

della base, nel trattamento del rilassamento e nel potenziale di scambio e correlazione.

Tabella 2

Shift chimici sperimentali e calcolati di C1s relativi a CH₄ in eV.

Molecole	Exp. ^a	Calc.			
		$\alpha = 0.7$ ext. basis		$\alpha = 0.7$ DZP basis	$\alpha = 0.75$ ext. basis
		Δ SCF	TS ^b	Δ SCF	Δ SCF
CH ₄	0 (290.83) ^c	0 (293.70) ^c	0 (293.54) ^c	0 (294.24) ^c	0 (296.38) ^c
CH ₃ F	2.87	2.68	2.85	2.60	2.87
CH ₂ F ₂	5.53	5.30	5.56	5.07	5.59
CHF ₃	8.41	7.94	8.28	7.61	8.34
CF ₄	11.13	10.48	10.79	10.58	10.99
CO	5.36 ^d	5.80		5.96	6.14
CO ₂	6.82	6.67		6.79	
C ₂ H ₄	0.05 ^e	0.21		0.41	
C ₂ H ₂	0.31	0.77		1.10	

^a: Tutti i valori sperimentali sono da ref. [88], a meno che non sia indicato diversamente. ^b: Risultati dello Stato di Transizione. ^c: Potenziali di ionizzazione assoluti tra parentesi. ^d: [89]. ^e: [90].

La scelta della base e' il punto piu' importante, in quanto dalla sua estensione dipendera' la massima grandezza delle molecole effettivamente trattabili con il calcolo. In tabella 2 e' riportato un confronto tra la base estesa, quella DZP e i valori sperimentali in una serie di molecole di prova. Come si vede l'estensione della base migliora il risultato nei confronti dell'esperimento, ma con differenze al massimo di 0.3 eV e quindi in pratica mantenendo il medesimo grado di accuratezza. Di conseguenza l'usa della base DZP risulta pienamente accettabile.

Per quanto riguarda il rilassamento, nell'ambito DFT esistono le due possibilita' di trattamento: il Δ SCF ed il TS. Il TS e' un'approssimazione del

Δ SCF ed dalla tabella 2 si vede che le differenze sono inferiori a 0.3 eV, con i risultati TS migliori di quelli Δ SCF (probabilmente per un caso fortuito). Nonostante il maggior costo computazionale si e' preferito usare in seguito il metodo Δ SCF per evitare, per quanto possibile, ulteriori approssimazioni, inoltre e' stato osservato che i valori TS sono molto piu' sensibili di quelli Δ SCF alla scelta delle funzioni ausiliarie di fitting della densita'.

Alcune prove con $X\alpha$, $\alpha=0.75$ (vicino al valore ottimizzato per il carbonio [36]) riportate in tabella 2 hanno migliorato i risultati dei fluorometani e peggiorato quelli del CO, si e' quindi preferito mantenere in seguito il valore $\alpha=0.7$, che fornisce risultati piu' bilanciati [35].

Ulteriori prove, che non sono state riportate in tabella, con lo schema non ristretto, il potenziale VWN [37] e VWN/S [87], hanno fornito per CF_4 shift con differenze inferiori a 0.1 eV.

Tabella 3

Shift chimici sperimentali e calcolati di C1s relativi a CH_4 in eV.

Molecole	Exp. ^a	Δ SCF	Diff.	Molecole	Exp.	Δ SCF	Diff.
CH_4	0 (290.83) ^b	0 (294.24) ^b	0	$OC=C=C^*O$	4.07 ^g	4.45	0.38
CH_3F	2.87	2.6	-0.27	HCOOH	4.97 ^h	4.75	-0.22
CH_2F_2	5.53	5.07	-0.46	AcA C1	4.55 ^h	4.4	-0.15
CHF_3	8.41	7.61	-0.80	AcA C2	0.72 ^h	0.76	0.04
CF_4	11.13	10.58	-0.55	$CH_3C^*OCH_3$	2.88 ^h	2.98	0.10
C_2H_6	-0.12 ^c	-0.06	0.06	$C^*H_3COCH_3$	0.32 ^h	0.33	0.01
$C^*H_3CH_2F$	0.23 ^c	0.25	0.02	MMA C1	3.70 ⁱ	3.44	-0.26
$CH_3C^*H_2F$	2.43 ^c	2.35	-0.08	MMA C2	1.59 ⁱ	1.73	0.14
C_2H_4	0.05 ^d	0.41	0.36	MMA C3	0.17 ⁱ	0.58	0.41
C^*H_2CHF	0.28 ^c	0.40	0.12	MMA C4	0.17 ⁱ	-0.20	-0.37
CH_2C^*HF	2.66 ^c	2.69	0.03	MMA C5	-0.23 ⁱ	-0.51	-0.28
C_6H_6	-0.41	-0.04	0.37	AcrA C1	4.38 ⁱ	4.16	-0.22
C_6F_6	3.39	3.29	-0.10	AcrA C2	0.49 ⁱ	1.11	0.62
C_2H_2	0.31	1.10	0.79	AcrA C3	0.49 ⁱ	0.77	0.28
HCN	2.67	2.92	0.25	Cr(CO) ₆	2.33 ^j	3.24	0.91
CO	5.33 ^f	5.96	0.63	Cr(C [*] O) ₅ CS	2.24 ^j	2.96	0.72
CO ₂	6.82	6.79	-0.03	Cr(CO) ₅ C [*] S	0.00 ^j	1.42	1.42
$OC=C^*=CO$	0.67 ^g	1.60	0.93	CS ₂	2.27	2.71	0.44

AcA: acido acetico, MMA: metilmetacrilato, AcrA: acido acrilico, vedi Fig. 3 per la numerazione degli atomi. ^a: Tutti i valori sperimentali sono da ref. [88], a meno che non sia indicato diversamente. ^b: Potenziali di ionizzazione assoluti tra parentesi. ^c: [74], ^d: [90], ^e: [91], ^f: [89], ^g: [43], ^h: [92], ⁱ: [2], ^j: [93].

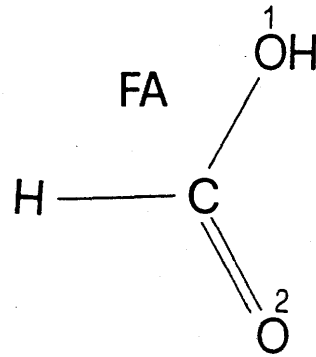
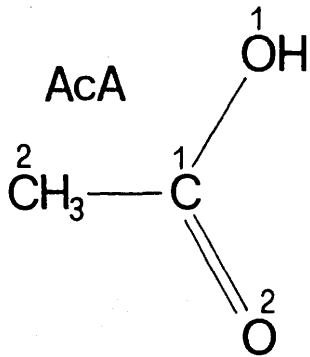
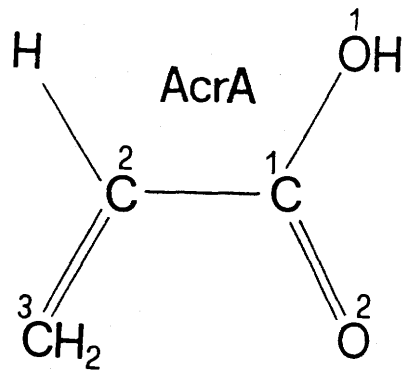
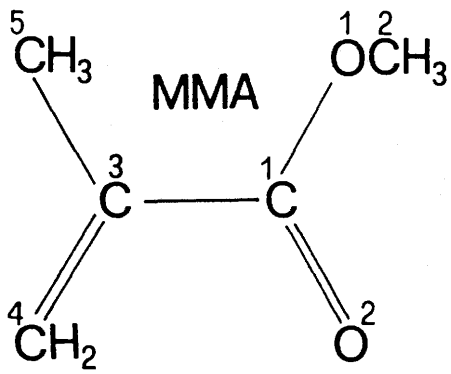


Figura 3: formule di struttura con la numerazione degli atomi e con gli acronimi usati nel testo e nelle tabelle.

Bisogna comunque osservare che mentre i valori degli shift sono accurati, le energie assolute sono affette da errori piuttosto grandi (piu' di 3 eV) a causa dell'autointerazione degli elettroni di core, errori che pero' si cancellano bene in quanto praticamente indipendenti dall'intorno chimico. In tabella 3 sono riportati gli shift del carbonio 1s calcolati per tutte le molecole considerate, insieme ai risultati sperimentali ed agli errori. Si nota immediatamente che la serie dei fluorometani non e' la piu' semplice da trattare in questo contesto. Un ottimo accordo con l'esperimento si ha invece per C₂H₆, per entrambi i C in C₂H₅F e similmente in C₂H₄ e C₂H₃F sebbene in C₂H₄ ci sia un errore superiore. Anche in C₆H₆ e C₆F₆ si osserva il medesimo comportamento, con risultati migliori in C₆F₆, mentre in C₂H₂ l'errore e' abbastanza grande. Gia' a questo punto si puo' osservare che l'accuratezza e' sicuramente migliore negli etani e negli insaturi sostituiti che negli insaturi non sostituiti, dove la correlazione piu' forte potrebbe essere la causa delle discrepanze osservate.

Tabella 4

Shift chimici sperimentali, DF(Δ SCF) ed ab-initio (HF- Δ SCF) di C1s ed O1s in eV relativi a CO.

Molecole	Exp. ^a	DF (Δ SCF)	Ab initio ^a
C1s			
CO	0 (296.19) ^b	0 (300.20) ^b	0 (298.63) ^b
MMA C1	-1.66	-2.52	-2.45
MMA C2	-3.77	-4.23	-5.14
MMA C3	-5.19	-5.38	-6.81
MMA C4	-5.19	-6.16	-7.02
MMA C5	-5.59	-6.47	-7.30
AcrA C1	-0.98	-1.80	-1.83
AcrA C2	-4.87	-4.85	-6.52
AcrA C3	-4.87	-5.19	-6.47
O1s			
CO	0 (542.57) ^a	0 (548.49) ^a	0 (543.54) ^a
MMA O1	-3.17	-2.96	-3.69
MMA O2	-4.81	-5.13	-5.57
AcrA O1	-2.53	-2.95	-2.64
AcrA O2	-4.46	-4.61	-5.14

MMA: metilmetacrilato, AcrA: acido acrilico, vedi Fig. 3 per la numerazione degli atomi. ^a: valori sperimentali ed ab-intio da ref. [2], ^b: Potenziali di ionizzazione assoluti tra parentesi.

La serie degli ossidi di carbonio (CO , CO_2 e C_3O_2) mostra deviazioni maggiori, a parte il risultato eccellente di CO_2 , ed ottimi risultati sono anche forniti da HCOOH , CH_3COOH e CH_3COCH_3 . Successivamente sono riportati i risultati del metilmetacrilato e dell'acido acrilico che mostrano, in linea con le osservazioni precedenti, le maggiori discrepanze sui siti atomici coinvolti nel doppio legame $\text{C}=\text{C}$. Queste due molecole sono state scelte perché esistono calcoli ab-initio di confronto [2], nella tabella 4 sono infatti riportati gli shift $\text{C}1s$ ed $\text{O}1s$ relativi a CO calcolati a livello DF (ΔSCF) insieme a quelli ab-initio e sperimentali. Nel caso di $\text{C}1s$ si nota che gli shift sono in ogni caso sovrastimati dal calcolo, con quelli DF quasi sempre in accordo migliore con l'esperimento. Nel metilmetacrilato inoltre i due carboni olefinici hanno sperimentalmente lo stesso shift, situazione prevista anche dal calcolo ab-initio (nei limiti di 0.2 eV) mentre il modello DF determina una differenza tra gli shift di ben 0.8 eV. Questa discrepanza, che non viene ridotta impiegando la base estesa, sembra essere inerente al metodo. Le ultime molecole di tabella 3 sono due complessi del cromo e CS_2 . Qui l'errore è in media un po' più alto che nei casi precedenti, probabilmente per la presenza di atomi più pesanti quali Cr ma anche S. Infatti il risultato di CS_2 è nettamente peggiore di quello di CO_2 . Tutti i risultati di tabella 3 possono anche essere discussi graficamente in fig. 4, dove vengono riportate le energie calcolate rispetto a quelle sperimentali. Una regressione lineare complessiva (escludendo C_4 MMA e $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}^*\text{S}$) fornisce un fattore di correlazione $r=98.7\%$ ed una deviazione media di 0.4 eV, i risultati sono ancora migliori se la regressione viene fatta separatamente, distinguendo il carbonio che si comporta in modo alifatico (CO_2 , carbossili, alcani fluorurati, HCN , CH_3COCH_3) da quello che si comporta come CO (CO , C_3O_2 , alcheni, alchini, aromatici, CO in complessi di metalli di transizione). Anche in altri lavori [84] si nota questa differenza di comportamento di $\text{C}1s$ nelle due differenti serie di composti.

Nella tabella 5 gli shift calcolati di $\text{O}1s$ relativi al CO sono riportati insieme a quelli sperimentali per alcune molecole. Si nota immediatamente un'accuratezza in media migliore che in $\text{C}1s$, con un deterioramento in C_3O_2 ma un notevole accordo per i composti dei metalli di transizione. Inoltre il metodo funziona molto bene per O_3 , che è una molecola molto correlata già nello stato fondamentale [94]. In figura 5 sono riportate le energie di ionizzazione calcolate

di O1s in funzione di quelle sperimentali per le varie molecole, anche in questo caso si nota un buon accordo complessivo. Infine gli shift calcolati di Cr2p sono riportati in tabella 6 insieme a quelli sperimentali, tutti relativi a Cr(CO)₆. L'accordo puo' essere considerato buono, essendo le discrepanze inferiori a 0.6 eV e gli shift piuttosto grandi (circa 6 eV in CrO₂Cl₂). Anche il grafico conferma la bonta' del metodo (fig. 6), insieme ai parametri forniti dalla regressione lineare.

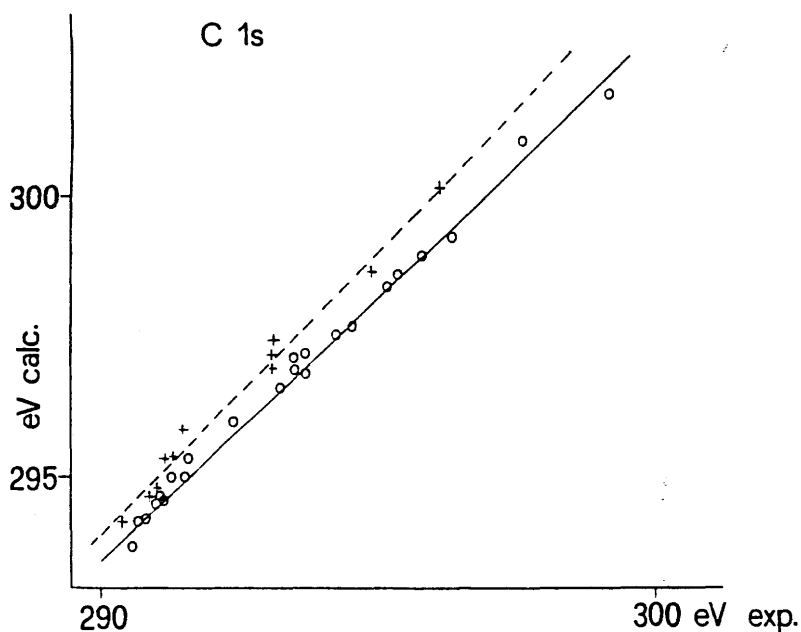


Figura 4: ogni punto del diagramma corrisponde ad una ionizzazione C1s; energia sperimentale di ionizzazione in ascissa, energia calcolata in ordinata (eV). Le croci corrispondono a ionizzazioni di carboni insaturi, i cerchi a quelli saturi (vedi il testo per i dettagli). La retta tratteggiata e quella a tratto pieno si riferiscono rispettivamente alla regressione lineare sulle ionizzazioni dei C1s insaturi e saturi, che hanno fornito i seguenti parametri:

C1s	punti	pendenza	correlazione(%)	errore medio (eV)
insaturi	11	1.01	99.3	0.2
saturi	23	0.938	99.8	0.2

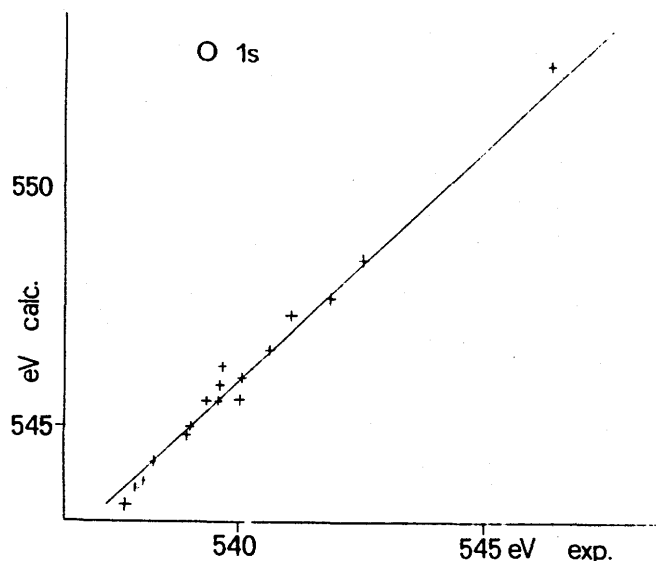


Figura 5: ogni croce del diagramma corrisponde ad una ionizzazione O1s; energia sperimentale di ionizzazione in ascissa, energia calcolata in ordinata (eV). La retta corrisponde alla regressione lineare, che ha fornito il seguente risultato:

punti	pendenza	correlazione(%)	errore medio (eV)
17	0.982	99.2	0.3

Tabella 5

Shift chimici sperimentali e calcolati di O1s relativi a CO in eV.

Molecule	Exp. ^a	Δ SCF	Diff.
CO	0 (542.57) ^{b,c}	0 (548.49) ^b	0
CO ₂	-1.49	-1.17	0.32
C ₃ O ₂	-2.87 ^d	-2.24	0.63
O-O ⁺ -O	3.93 ^e	4.14	0.21
O-O-O ⁺	-0.77 ^e	-0.80	-0.03
FA O1	-1.92 ^f	-1.89	0.03
FA O2	-3.57 ^f	-3.63	-0.06
AcA O1	-2.48 ^f	-2.46	0.02
AcA O2	-4.28 ^f	-4.26	0.02
CH ₃ COCH ₃	-4.61 ^f	-4.78	-0.17
MMA O1	-3.17 ^g	-2.96	0.21
MMA O2	-4.81 ^g	-5.13	-0.32
AcrA O1	-2.53 ^g	-2.95	-0.42
AcrA O2	-4.46 ^g	-4.61	-0.15
Cr(CO) ₆	-2.91 ^h	-2.62	0.29
Cr(CO) ₅ CS	-2.97 ^h	-2.95	0.02
CrO ₂ Cl ₂	-3.51	-3.46	0.05

FA: acido formico, AcA: acido acetico, MMA: metilmetacrilato, AcrA: acido acrilico, vedi Fig.3 per la numerazione degli atomi. ^a: Tutti i valori sperimentali sono da ref. [88], a meno che non sia indicato diversamente. ^b: Potenziali di ionizzazione assoluti tra parentesi, ^c: [89], ^d: [43], ^e: [31] corretto rispetto O₂, ^f: [92], ^g: [2], ^h: [93].

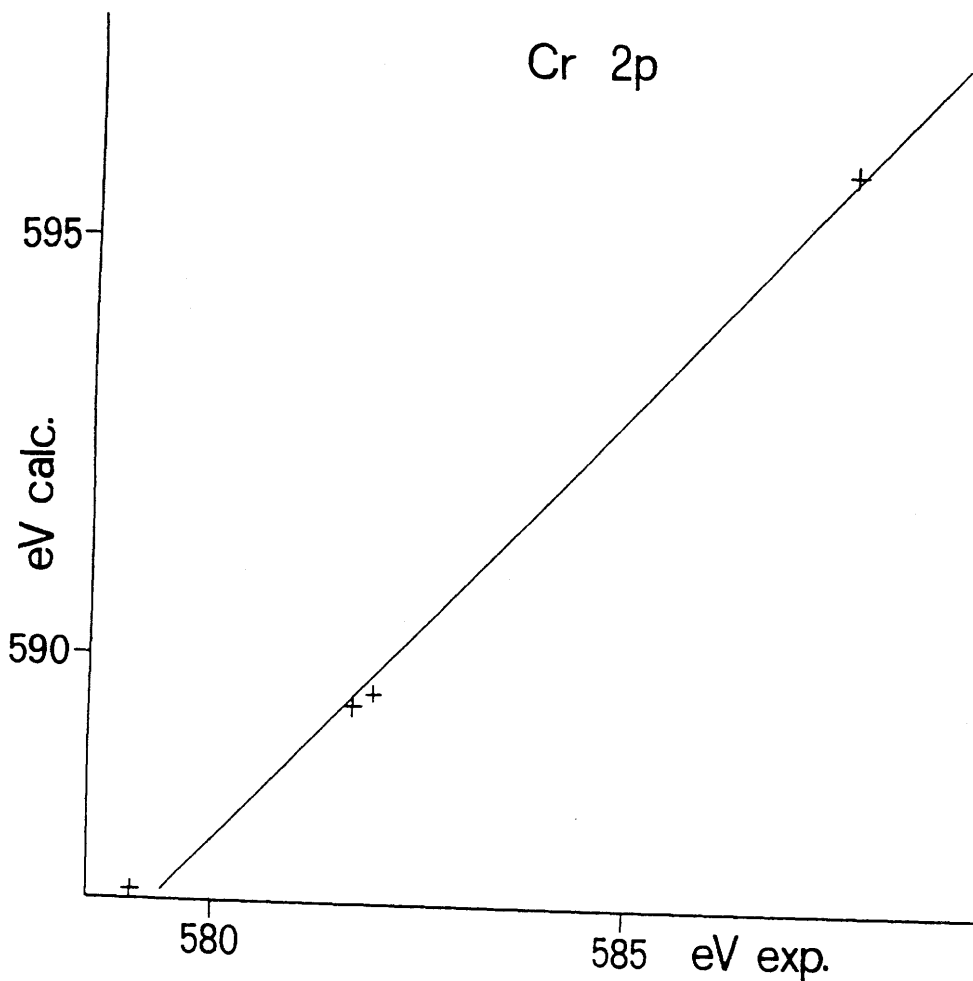


Figura 6: come in Fig.5, ma per Cr2p. La regressione lineare ha fornito i seguenti parametri:

punti	pendenza	correlazione(%)	errore medio (eV)
4	1.030	99.8	0.3

Tabella 6

Shift chimici sperimentali e calcolati di Cr2p relativi a Cr(CO)₆ in eV.

Molecule	Exp.	Δ SCF	Diff.
Cr(CO) ₆	0 (581.97) ^{a,b}	0 (589.55) ^a	0
Cr(CO) ₅ CS	-0.27 ^b	-0.14	0.13
Cr(C ₆ H ₆) ₂	-3.1 ^c	-2.51	0.59
CrO ₂ Cl ₂	5.84 ^d	6.36	0.52

^a: Potenziali di ionizzazione assoluti tra parentesi, ^b[43], ^c: Valore estrapolato da exp [95] tramite shift calcolato Cr2p/Cr3p, ^d:[88].

5.3. CONCLUSIONI

I risultati nel complesso possono essere considerati buoni ed incoraggianti, in base al confronto sia con l'esperimento che con precedenti calcoli ab-initio, con discrepanze molto al di sotto di 1 eV se si esclude il C1s nel frammento CS in $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CS})$. In ogni caso gli andamenti sono rispettati e le accuratezze di O1s sono migliori di C1s. Il metodo è efficiente per le molecole organiche grandi e piccole, per i complessi dei metalli di transizione sia per il metallo che per i leganti. Infine il confronto con i metodi ab-initio indica che il presente approccio $\Delta\text{SCF-LCAO-DF}$ è realmente competitivo per lo studio di shift chimici in sistemi molto estesi dove, al contrario delle formulazioni tradizionali, il presente schema non esplode drammaticamente dal punto di vista computazionale.

6. CALCOLI DI ENERGIE DI ECCITAZIONE, FORZE DELL'OSCILLATORE E DI POTENZIALI DI IONIZZAZIONE DI CORE C1s E O1s IN MOLECOLE CARBONILICHE.

Lo studio delle eccitazioni di core permette un'indagine diretta della struttura elettronica del sistema, infatti mentre la buca di core rimane ben localizzata su un preciso sito atomico, l'elettrone viene promosso in un orbitale precedentemente non occupato. La forza dell'oscillatore (intensità) dipende dalla composizione dell'orbitale non occupato, più precisamente dal contributo al momento di transizione dell'orbitale atomico (in genere 2p per elementi della seconda riga) sul medesimo sito della buca di core. Gli altri contributi di "trasferimento di carica" sono in pratica trascurabili, ed in definitiva si ottiene direttamente la composizione degli stati virtuali per orbitali atomici.

Nel caso di composti di metalli di transizione questi spettri sono utili per indagini di struttura elettronica sia sul metallo che sui leganti [96-101]. Ad esempio nel caso della retrodonazione nei carbonili metallici, generalmente quantificata da osservazioni indirette, quali distanze di legame e costanti di forza, è ragionevole assumere che un aumento di questo effetto delocalizzi l'orbitale π^* con conseguente calo della forza dell'oscillatore. L'orbitale finale in realtà è rilassato rispetto allo stato fondamentale, e quindi non è possibile, almeno senza qualche assunzione, correlare l'intensità dell'eccitazione con gli orbitali virtuali non rilassati, che sono di solito l'oggetto della ricerca.

Come già precedentemente osservato, nella ionizzazione di core il rilassamento è molto forte, mentre invece per le eccitazioni può essere molto ridotto a causa dell'effetto di auto-schermatura ("self-shielding") [6,102,103], il che giustifica l'idea di descrivere la composizione degli orbitali virtuali dalle intensità, almeno per i carbonili metallici.

In letteratura le intensità assolute sono raramente riportate in quanto spesso affette da grossi errori a causa della normalizzazione [104], quindi risulta utile disporre di dati teorici per confronto e per discutere meglio gli esperimenti.

La problematica è stata affrontata in due fasi seguenti, prima sono state studiate esclusivamente le eccitazioni $C1s \rightarrow \pi^*$ e $O1s \rightarrow \pi^*$ in varie situazioni (CO

libero, H₂CO, FHCO, F₂CO, carbonili metallici e molecole modello) poi sono state studiate anche le eccitazioni di tipo Rydberg, considerato il maggior costo computazionale, solo su CO, H₂CO e F₂CO.

6.1. DETTAGLI COMPUTAZIONALI

Tutti i calcoli riportati sono stati effettuati con il codice ADF di Baerends e collaboratori, nella formulazione DF-LCAO. Le energie e le intensita' sono state ottenute a livello TS, con un unico calcolo Kohn-Sham. Per gli atomi C, F ed O e' stata impiegata una base DZP-STO, ottenuta dal set ottimizzato [85] con l'aggiunta di una funzione di polarizzazione 3d con esponente $\alpha=2.0$ ed $\alpha=2.5$ per O e C rispettivamente e con due funzioni di polarizzazione 3d con esponente $\alpha=1.5$ ed $\alpha=3.0$ per F. Per l'idrogeno e' stata impiegata la base 3s1p gia' citata. Per tutti gli altri nuclei (Br, Cr, Mo, Mn, Fe e Ni) e' stato usato il set ottimizzato DZ-STO [85]. E' stato sempre impiegato il potenziale di scambio e correlazione VWN [37], tranne che per alcuni test iniziali in cui sono stati provati anche $X\alpha$ ($\alpha=0.7$) e VWN/S (VWN con la correzione di Stoll et al. [87]).

Gli elementi di matrice sono stati ottenuti per integrazione numerica di Te Velde [61] con un'approssimazione di 10^{-5} , mentre per il guess iniziale per la densita' e' stata presa la densita' degli atomi liberi.

I calcoli sono sempre stati fatti nell'opportuna simmetria ridotta, in modo da localizzare la buca di core, inoltre il programma ADF e' stato modificato in modo da calcolare anche i momenti della transizione di dipolo.

Sono sempre state usate le geometrie sperimentali.

Per confronto sono stati fatti calcoli ab-initio CI, con il set di base (9,5/5,3) di Huzinaga [105] con l'aggiunta di 2 funzioni Rydberg di tipo s ed altre due di tipo p, con esponenti scelti con il criterio "even tempered" ($\beta=3$) e con una funzione di polarizzazione standard [106] ed una base (5/2) piu' polarizzazione per l'idrogeno. Calcoli CI 1h-1p sono stati fatti con orbitali rilassati [100,101], per H₂CO risultati piu' accurati sono stati ottenuti con lo schema QDPT-CI [107-110] con eccitazioni fino a 3h-3p.

Gli schemi descritti fino a questo punto riguardano la prima parte dei calcoli, cioe' quelli con la sola eccitazione a π^* . Le eccitazioni ai Rydberg infatti richiedono i seguenti particolari accorgimenti. La base e' stata ingrandita,

prendendo quella estesa di Sekiya e Tatewaki [86] con le funzioni di polarizzazione precedentemente citate e con l'ulteriore aggiunta di tre funzioni s (3s, 4s e 5s) tre p (3p, 4p e 5p) e due d (3d e 4d) di tipo Rydberg. Gli esponenti di queste ultime funzioni STO sono stati ottimizzati per confronto con risultati atomici accurati (in base B-spline) con la configurazione dello ione, controllando sia le energie che i momenti del dipolo (che sono molto piu' sensibili) e sono qui di seguito riportati:

Tabella 7

Esponenti delle funzioni Rydberg (STO).

	C	O	F
3s	.75	.85	.90
4s	.42	.50	.55
5s	.27	.27	.27
3p	.51	.60	.65
4p	.29	.33	.35
5p	.26	.23	.22
3d	.50	.40	.36
4d	.25	.25	.25

In realta' le funzioni 5s e 5p Rydberg sono state impiegate solo in CO, mentre in H₂CO e F₂CO sono state soppresse per economia di calcolo.

Il set di funzioni ausiliarie STO di fitting della densita' e' stato arricchito con funzioni molto diffuse, in modo da adeguarsi efficacemente alle eccitazioni Rydberg. I parametri di integrazione di Te Velde devono anche essere cambiati, per integrare meglio stati molto diffusi.

Inoltre, almeno per le eccitazioni piu' alte, e' praticamente impossibile convergere con un unico SCF, quindi e' stata utilizzata la seguente procedura in tre stadi: SCF con base senza funzioni Rydberg e configurazione ionica TS, restart dalla densita' precedente con la base estesa ma con la medesima

configurazione ionica TS, infine ulteriore restart dalla densità con base estesa e configurazione TS della particolare eccitazione.

6.2. RISULTATI E DISCUSSIONE.

Tabella 8

Energie di ionizzazione (eV), energie di eccitazione $1s \rightarrow \pi^*$ (eV) e forze dell'oscillatore in CO

Density functional		CIs $\rightarrow \pi^*$				OIs $\rightarrow \pi^*$			
basis	potential	IP	Exc.E	TV	$f(\times 10^{-2})$	IP	Exc.E	TV	$f(\times 10^{-2})$
5s5p1d	X α	299.42	290.55	8.87	14.35	546.81	539.11	7.70	6.07
DZP	X α	300.20	291.47	8.73	14.10	548.58	541.02	7.56	6.11
DZP	VWN	300.18	290.51	9.67	14.30	548.07	539.60	8.47	6.11
DZP	VWN/S ^a	299.21	290.24	8.97	14.10	547.16	539.34	7.82	6.14
DZP VWN	spin pol. (singlet)	294.69	285.57	9.12		540.71	532.23	8.48	
DZP VWN	spin pol. (triplet)	294.69	284.48	10.21		540.71	531.85	8.86	
DZ	DV-X α ^b		291.4		9.2		538.0		4.5
ab initio									
2h-2p CI			286.3		15.8		532.2		6.2
1h-1p CI			288.1		13.1		535.4		5.6
ADC (2) ^c			287.5		14.2		532.9		7.1
experiment									
		296.2 ^d	287.4 ^e	8.8	16.7 ^f	542.6 ^d	534.2 ^e	8.4	6.0 ^g

a: potenziale VWN con correzione di Stoll [87], b:[111], c:[8], d:[89], e:[97], f:[112], g:[96].

Nella tabella 8 sono riportati i risultati sperimentali e calcolati per le ionizzazioni $1s$ e le eccitazioni $1s \rightarrow \pi^*$ di C e O in CO. Dal confronto di vari set di base, potenziali e risultati ab-initio si possono tracciare le seguenti osservazioni. La forza dell'oscillatore e' in generale poco sensibile alla scelta della base e del potenziale, al contrario delle energie di eccitazione e ionizzazione, che invece variano considerevolmente. In particolare si nota che il corretto trattamento dello spin (realizzato con il metodo di Ziegler et al. [48]) influisce abbastanza sul risultato, essendo lo splitting singoletto/tripletto maggiore per $C1s \rightarrow \pi^*$ che per $O1s \rightarrow \pi^*$. Poiche' e' gia' stato osservato [46] che gli effetti della base, del potenziale e dell'autointerazione sono essenzialmente intratomici, la discussione in termini di shift elimina l'arbitrarieta' gia' osservata sui potenziali assoluti. Quindi da qui in avanti gli shift saranno sempre riferiti a $C1s \rightarrow \pi^*$ o $O1s \rightarrow \pi^*$ di CO a seconda dei casi, a meno che non sia indicato diversamente in modo esplicito.

I risultati DF per H_2CO , $HFCO$ e F_2CO sono riassunti in tabella 9 insieme a quelli ab-initio e sperimentali, inoltre in questo caso, considerata la notevole diversita' del CO libero in confronto a questa serie, gli shift sono stati riportati anche rispetto ad H_2CO . Si puo' osservare che nel caso $C1s$ gli shift relativi ad H_2CO sono simili per la ionizzazione e per l'eccitazione, mentre in $O1s$ gli shift dell'eccitazione sono circa il doppio di quelli di ionizzazione e comunque decisamente minori di quelli $C1s$. Una spiegazione ragionevole di cio' potrebbe essere l'effetto elettrone attrattore di F combinato alla coniugazione del doppietto in F con il doppio legame $F-C=O$: mentre nel caso del carbonio conta solo l'effetto induttivo di F, la coniugazione si fa sentire accumulando carica negativa su O con conseguente riduzione dello shift. La prima considerazione da fare sull'intensita' e' che in queste tre molecole l'orbitale π^* non e' degenera, mentre lo e' due volte in CO, ne consegue che, con un'approssimazione ad ordine zero, si dovrebbero osservare intensita' circa dimezzata rispetto al CO. C'e' un completo accordo tra DF, ab-initio ed esperimenti sull'andamento dell'intensita' che aumenta per $C1s$ e cala per $O1s$ all'aumentare del grado di fluorurazione. Questo effetto era stato interpretato come una polarizzazione di π^* in direzione di C con conseguente redistribuzione delle intensita'.

Tabella 9

Energie di ionizzazione (eV), energie di eccitazione $1s \rightarrow \pi^*$ (eV) e forze dell'oscillatore sperimentali e calcolate per H_2CO , $HFCO$ ed F_2CO . Sono riportati gli shift relativi a CO (H_2CO)^a.

Molecole	IE (eV)			Exc. E. (eV)			$f (\times 10^{-2})$		
	DF	ab initio	exp. ^b	DF	ab initio	exp. ^b	DF	ab initio	exp. ^b
C1s									
H_2CO ^c	-2.18	-2.18	-1.73	-1.33	-0.94	-1.40	5.3	4.6	6.6
$HFCO$	0.16	0.93		0.94	1.72	0.80	6.2	5.8	10.4
	2.34	3.11		2.27	2.66	2.19			
F_2CO	2.63	3.73	3.44	3.27	4.35	3.50	8.1	7.2	13.2
	4.81	5.90	5.17	4.60	5.29	4.88			
O1s									
H_2CO ^c	-3.22	-3.32	-3.02	-3.14	-3.03	-3.40	3.4	2.82	7.2
$HFCO$	-2.66	-2.30		-2.00	-1.89	-2.10	3.0	2.85	4.5
	0.56	1.02		1.13	1.13	1.30			
F_2CO	-2.16	-1.38	-1.83	-0.96	-0.41	-1.50	2.8	2.83	2.6
	1.06	1.94	1.19	2.17	2.62	1.90			

^a: gli shift relativi ad H_2CO sono nella seconda riga, ^b: [113], ^c: i risultati ab-initio ADC(2) [9] sono: energie di eccitazione (eV, shift/ CO): -1.4 e -3.1, forze dell'oscillatore ($f \times 10^{-2}$): 5.5 e 4.0 rispettivamente per C ed O, forze dell'oscillatore QDPT-CI ($f \times 10^{-2}$): 5.5 e 3.3 per C ed O rispettivamente.

Per analizzare piu' in dettaglio gli effetti della fluorurazione sugli orbitali, in tabella 10 e' riportata la popolazione di Mulliken relativa ai π^* dello stato fondamentale nelle tre molecole: le colonne 2-5 riportano la popolazione, le colonne 6 e 7 il rapporto tra i contributi della funzione 2p piu' compatta ($\alpha_>$) con quello della piu' diffusa ($\alpha_<$), infine nelle colonne 8 e 9 c'e' il prodotto dei valori $\alpha_>/\alpha_<$ per il contributo 2p π^* .

Tabella 10

Analisi della popolazione di Mulliken relativa all'orbitale π^* dello stato fondamentale di H_2CO , $HFCO$ e F_2CO .

Molecole	π^* contributions				$\alpha_>/\alpha_<$		$\alpha_>/\alpha_<$ population	
	H	F	C	O	C	O	C	O
H_2CO	0.0545		0.5633	0.3276	0.7783	1.2968	0.4384	0.4248
$HFCO$	0.0782	0.0862	0.5471	0.2882	1.0244	1.3053	0.5604	0.3762
F_2CO		0.0878	0.5448	0.2796	1.5965	1.2739	0.8698	0.3562

Il senso di questi numeri e' che la popolazione da' il grado di localizzazione, il rapporto $\alpha_>/\alpha_<$ e' un "grado di compattezza" cioe' quanto vicino al nucleo e' π^* ed infine le ultime due colonne combinano i due effetti e dovrebbero qualitativamente riprodurre gli andamenti di intensita'. Poiche' l'andamento e' previsto con successo, l'interpretazione dei numeri in tabella conduce alla conclusione che nel caso di C, contrariamente a quanto comunemente affermato, la polarizzazione di π^* e' addirittura opposta a quella prevista e che l'effetto globale deriva esclusivamente dal "grado di compattezza", mentre per l'ossigeno l'effetto preponderante e' effettivamente quello della localizzazione.

I carbonili dei metalli di transizione rappresentano un altro gruppo di composti di notevole interesse per quanto riguarda le eccitazioni di core. Si deve considerare inoltre che le molecole meno simmetriche hanno leganti non equivalenti (assiali ed equatoriali) e che gli orbitali π^* equatoriali non sono più degeneri: i risultati per gli IP e ΔE rispetto a CO sono globalmente riportati in tabella 11, anche se gli splitting calcolati sono in genere piuttosto bassi.

Tabella 11

Risultati per carbonili non equivalenti di energie di ionizzazione (eV), energie di eccitazione (eV) e forze dell'oscillatore ($f \cdot 10^{-2}$) in $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ e $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$. Sono riportati gli shift rispetto a CO.

Carbonyl	C1s			O1s		
	IP	ΔE	f	IP	ΔE	f
$\text{Fe}(\text{CO})_5$						
ax	-1.87	+0.56	11.78	-2.25	-0.22	4.64
eq II	-2.29	+0.71	5.78	-2.60	+0.01	2.22
eq \perp	-2.29	+0.43	5.38	-2.60	-0.39	2.22
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$						
ax	-2.50	+0.66	10.04	-2.69	+0.01	3.64
eq II	-2.20	+0.49	5.68	-2.37	-0.16	2.35
eq \perp	-2.20	+0.70	5.89	-2.37	+0.15	2.26
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$						
ax	-2.54	+0.72	7.66	-2.63	+0.01	2.86
eq II	-1.72	+0.50	5.77	-1.84	-0.07	2.42
eq \perp	-1.72	+0.60	5.18	-1.84	+0.02	1.98

Un altro aspetto peculiare di queste molecole risiede nel numero di stati di valenza accessibili all'elettrone di core: in tabella 12 e' riportato un confronto tra metodo TS ed FO (frozen orbitals: un unico calcolo SCF in cui mezzo elettrone e' tolto dal core che pero' non viene messo nel rispettivo orbitale finale) nel calcolo dell'intero spettro di $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Il metodo FO e' stato usato perche' e' molto piu' economico computazionalmente ed verra' impiegato anche in futuro per controllare la separazione dello stato virtuale piu' basso da quelli ad energie piu' alte. In ogni caso si nota che la quasi totalita' dell'intensita' e' effettivamente portata dallo stato piu' basso e che il metodo TS tende ad aumentare le separazioni rispetto ad FO.

Tabella 12

Spettro di eccitazione di C1s e O1s (eV e $f(10^{-2})$) in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a livello TS (stato di transizione) ed FO (frozen orbitals). Sono riportati gli shift relativi al livello 13e.

Final orbital	C1s				O1s			
	TS		FO		TS		FO	
	<i>E</i>	<i>f</i>	<i>E</i>	<i>f</i>	<i>E</i>	<i>f</i>	<i>E</i>	<i>f</i>
13e	0.00	9.97	0.00	11.74	0.00	3.68	0.00	4.49
14e	2.04	0.68	1.30	0.60	1.63	0.29	1.07	0.29
15e	2.60	0.16	1.87	0.50	2.16	0.16	1.63	0.32
16e	3.33	0.85	2.43	0.91	2.82	0.29	2.23	0.26
22a ₁	1.52	0.31	0.90	0.32			0.74	0.04
23a ₁	2.97	0.14	2.14	0.15	2.53	0.23	1.94	0.24
24a ₁	4.19	0.03	3.88	0.03			3.53	0.00

I valori calcolati (DF) e quelli sperimentali relativi alla serie $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sono riassunti in tabella 13, in ordine crescente di intensita' calcolata. Gli shift chimici di ionizzazione sono in ottimo accordo con l'esperimento, essendo l'errore massimo pari a 0.40 eV per il C1s in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e solo 0.12 eV per l'O1s sempre in $\text{Cr}(\text{CO})_6$, come nei casi precedenti gli shift di O1s risultano piu' accurati di quelli di C1s. Inoltre la buona accuratezza complessiva degli shift relativi al CO dimostra che la struttura elettronica del frammento CO cambia meno nei carbonili metallici che nei derivati formilici. Anche l'ordinamento delle energie di ionizzazione e' ben previsto, con l'eccezione di C1s in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ed alcune incertezze per le situazioni quasi degeneri ($\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e $\text{Ni}(\text{CO})_4$), mentre per O1s l'ordinamento previsto dal calcolo e' lo stesso di quello sperimentale. Anche gli shift delle eccitazioni sono accurati, essendo 0.5 eV la massima discrepanza osservata, negli altri casi l'errore non supera mai 0.3 eV. Anche in questo caso l'ordinamento e' ben previsto, con le sole eccezioni delle situazioni quasi degeneri. Comunque il calcolo prevede perfettamente il segno opposto degli shift di eccitazione di C1s e O1s, gia' interpretato come un effetto di rilassamento differenziale.

Tabella 13

Energie di ionizzazione di core, di eccitazione e forze dell'oscillatore per alcuni carbonili di metalli di transizione. Sono riportati gli shift relativi al CO.

Molecole	IE (eV)		Exc.E. (eV)		$f(\times 10^{-3})$	
	calc.	exp. ^a	calc.	exp. ^a	calc.	exp. ^a
Cl1s						
CO	0	0	0	0	14.3	16.7
Mo(CO) ₆	-2.83	-3.00	+0.20	+0.15	9.14	10.3
Cr(CO) ₆	-2.54	-2.97	+0.33	+0.18	9.97	15.7
Mn(CO) ₅ Br	-1.89	-1.96	+0.58	+0.57	10.29	12.2
ax	-2.54		+0.72		7.66	
eq	-1.72		+0.55		10.95	
Mn(CO) ₅ H	-2.26	-2.30	+0.61	+0.45	11.26	12.7
ax	-2.50		+0.66		10.04	
eq	-2.20		+0.59		11.57	
Fe(CO) ₅	-2.12	-2.39	+0.56	+0.30	11.41	12.1
ax	-1.87		+0.56		11.78	
eq	-2.29		+0.57		11.16	
Ni(CO) ₄	-1.96	-2.32	+0.34	+0.21	11.82	8.7
O1s						
CO	0	0	0	0	6.1	6.0
Mo(CO) ₆	-2.74	-3.06	-0.31	-0.34	3.52	4.4
Cr(CO) ₆	-2.62	-2.96	-0.30	-0.35	3.68	6.0
Mn(CO) ₅ Br	-2.00	-1.97	-0.02	-0.21	4.09	5.2
ax	-2.63		+0.01		2.86	
eq	-1.84		-0.02		4.40	
Mn(CO) ₅ H	-2.43	-2.45	0.00	-0.21	4.42	4.0
ax	-2.69		+0.01		3.64	
eq	-2.37		0.00		4.61	
Fe(CO) ₅	-2.46	-2.44	-0.20	-0.71	4.52	4.0
ax	-2.25		-0.22		4.64	
eq	-2.60		-0.19		4.44	
Ni(CO) ₄	-2.20	-2.29	-0.30	-0.18	4.81	4.5

a:[96].

Inoltre mentre in H₂CO, HFCO e F₂CO gli shift di eccitazione sono dello stesso ordine di grandezza di quelli di ionizzazione, nei carbonili metallici sono estremamente bassi a causa del forte effetto di auto-schermatura ("self-shielding"). Cio' significa che lo screening della buca di core da parte dell'elettrone eccitato e' molto efficiente, mentre il rilassamento "extra-legante" e'

notevolmente ridotto a causa del debole legame metallo-CO. Il frammento di CO mantiene sempre due orbitali virtuali π^* e quindi, con un'approssimazione di ordine zero, l'intensità dovrebbe rimanere simile a quella del CO libero, e la sua diminuzione dare una misura della retrodonazione. Quest'ultimo effetto può essere descritto come un'interazione degli orbitali π^* del frammento CO con gli orbitali pieni d del metallo di opportuna simmetria (per esempio t_{2g} in O_h) con conseguente delocalizzazione del π^* sul metallo; ciò provoca una diminuzione della forza dell'oscillatore, essendo quest'ultima controllata dagli integrali di dipolo. Sempre dalla tabella 13 si vede che non c'è un buon accordo tra valori sperimentali e calcolati di intensità, né in senso assoluto né come andamento; tuttavia non ci sono motivi per supporre un deterioramento del modello teorico per questi composti. Di conseguenza nella discussione successiva si terrà conto solo dei risultati calcolati, attribuendo gli errori sperimentali al delicato processo della normalizzazione delle intensità. Nella tabella 14 si confrontano le intensità calcolate con le costanti di forza dei legami C-O, che rappresentano una tipica osservabile usata per discutere la retrodonazione. Si osserva una buona correlazione tra la diminuzione di intensità e la diminuzione della costante di forza, entrambe associate all'aumento di retrodonazione. $Cr(CO)_6$ e $Mo(CO)_6$ danno risultati simili, sebbene l'ordinamento delle intensità sia opposto a quello delle costanti di forza. In $Ni(CO)_4$ le intensità di C1s e O1s mostrano un netto incremento, in accordo alla costante di forza, suggerendo una diminuzione della retrodonazione. Si noti la conclusione opposta riportata in ref. [96] basata unicamente sui dati sperimentali di intensità.

Per le molecole modello NiCO, PdCO e PtCO sono state calcolate le energie di formazione dagli atomi (nella configurazione di ref. [85]), gli shift e le intensità tenendo fissa la distanza C-O e variando la lunghezza del legame M-C, come risulta dalla tabella 15, un fit parabolico sulle energie di formazione ha quindi fornito le seguenti distanze di legame: $R(Ni-C)=3.11$ a.u., $R(Pd-C)=3.55$ a.u. e $R(Pt-C)=3.61$ a.u..

Tabella 14

Forze dell'oscillatore calcolate per l'eccitazione $1s \rightarrow \pi^*$ e costanti di forza sperimentali del legame C-O in alcuni carbonili di metalli di transizione.

Molecole	$fO1s (\times 10^{-2})$	$fC1s (\times 10^{-2})$	$F_{C-O} \text{ (mdyn/\AA)}$
Cr(CO) ₆	3.68	9.97	17.24 ^a
Mo(CO) ₆	3.52	9.14	17.33 ^a
Fe(CO) ₅			
ax	4.64	11.78	17.43 ^b
eq	4.44	11.16	16.47 ^b
Ni(CO) ₄	4.81	11.82	17.85 ^c
Mn(CO) ₅ Br			
ax	2.86	7.66	16.79 ^d
eq	4.40	10.95	17.88 ^d
Mn(CO) ₅ H			
ax	3.64	10.04	
eq	4.61	11.57	

a:[114], b:[115], c:[116], d:[117].

L'andamento dei valori assoluti degli shift di ionizzazione e' Ni>Pt>Pd sia per C1s che per O1s, e puo' essere considerato come una misura del potere di screening della buca di core da parte degli elettroni del metallo (mobilita' elettronica). Gli shift di eccitazione sono molto piu' bassi di quelli di ionizzazione come nei precedenti carbonili, ma a differenza di questi mentre per l'ossigeno i valori sono piu' negativi, per il carbonio sono solo leggermente positivi. Cio' deriva da un diverso rilassamento differenziale che e' piu' efficace nella stabilizzazione della buca O1s che nella destabilizzazione di quella C1s. La forza dell'oscillatore suggerisce una netta diminuzione della retrodonazione da Ni a Pd, mentre da Pd a Pt non si osservano grosse variazioni, in accordo con la costante di forza C-O che e' piu' bassa in NiCO e quasi uguale per PdCO e PtCO.

Tabella 15

Energie di formazione, di ionizzazione, di eccitazione di core e forze dell'oscillatore per NiCO, PdCO e PtCO calcolate a differenti distanze M-CO.

Molecole	$R(M-C)$ (au)	E_{form} (eV)	shift BE/CO (eV)		shift Exc.E./CO (eV)		$f (\times 10^{-2})$	
			C1s	O1s	C1s	O1s	C1s	O1s
NiCO	2.9	-21.303	-2.735	-3.133	+0.080	-0.793	10.05	4.81
	3.1	-21.519	-2.673	-3.027	+0.085	-0.748	10.51	4.91
	3.3	-21.359	-2.671	-2.967	+0.105	-0.717	10.91	5.00
PdCO	3.3	-17.444	-1.877	-2.384	+0.211	-0.693	11.60	5.24
	3.5	-17.607	-1.750	-2.181	+0.176	-0.658	12.02	5.34
	3.7	-17.558	-1.637	-2.023	+0.161	-0.631	12.36	5.44
PtCO	3.5	-23.799	-2.176	-2.684	+0.335	-0.561	11.93	5.25
	3.7	-23.807	-2.050	-2.497	+0.294	-0.546	12.28	5.34
	3.9	-23.659	-2.030	-2.424	+0.265	-0.528	12.58	5.41

L'analisi della popolazione di Mulliken e' riportata in tabella 16, con la medesima disposizione della tabella 10. Anche in questo caso la sola localizzazione dell'orbitale non e' sufficiente ad individuare l'andamento corretto delle intensita', che invece e' ben previsto se si considerano contemporaneamente la localizzazione ed il "grado di compattezza" (ultime due colonne). Fino a questo punto sono state trattate le eccitazioni al solo π^* in un'ampia serie di molecole, anche molto grandi. Nel seguito sono affrontate le eccitazioni anche a livelli superiori di π^* che nel caso specifico di CO, H₂CO e F₂CO sono stati di tipo Rydberg. Un interessante lavoro teorico recente (ref.[10]) ha fornito accurati risultati per CO e H₂CO ottenuti con il metodo EAEOMCC, che pero' non sono stati riportati nelle successive tabelle.

In tabella 17 sono stati riportati i risultati relativi a CO, insieme a dati ab-initio di confronto ed a valori sperimentali disponibili.

Tabella 16

Analisi della popolazione di Mulliken dell'orbitale π^* dello stato fondamentale di NiCO, PdCO e PtCO a differenti distanze M-CO.

molecole	R(M-C) (au)	π^* contributions			$\alpha_>/\alpha_<$		$\alpha_>/\alpha_<$ population	
		M	C	O	C	O	C	O
NiCO	2.9	0.1486	0.6436	0.2081	0.4072	1.4825	0.2621	0.3085
	3.1	0.1447	0.6429	0.2128	0.4568	1.4988	0.2937	0.3189
	3.3	0.1389	0.6446	0.2171	0.5003	1.5124	0.3225	0.3283
PdCO	3.3	0.0986	0.6750	0.2264	0.4963	1.4706	0.3350	0.3330
	3.5	0.0913	0.6781	0.2306	0.5439	1.4994	0.3688	0.3458
	3.7	0.0833	0.6828	0.2334	0.5805	1.5260	0.3963	0.3562
PtCO	3.5	0.1099	0.6651	0.2250	0.5406	1.5241	0.3595	0.3429
	3.7	0.1001	0.6711	0.2288	0.5785	1.5457	0.3883	0.3536
	3.9	0.0907	0.6780	0.2313	0.6070	1.5662	0.4115	0.3623

Nel caso ristretto sono state calcolate sia le energie che le intensita', mentre nel caso non ristretto sono stati calcolati gli shift del singoletto secondo Ziegler [48].

Nel caso DF ristretto si osserva un forte gap (5-6 eV) tra 2π e 6σ mentre gli stati superiori sono molto vicini, con spaziature inferiori ad 1 eV. Il confronto con gli altri dati ab-initio e sperimentali e' abbastanza buono, l'unica discrepanza degna di nota risulta il gap 2π - 6σ in C1s che viene sovrastimato di circa 1.3 eV, mentre le spaziature tra le eccitazioni superiori sono ben riprodotte. Il calcolo di singoletto comunque migliora parecchio il risultato, riducendo l'errore da 1.3 eV a 0.5 eV per 2π - 6σ in C1s, mentre per i livelli piu' alti le spaziature non cambiano particolarmente, a causa del basso splitting singoletto/tripletto.

Le forze dell'oscillatore sono sempre molto basse, quindi di difficile confronto, comunque in ogni caso il calcolo DF fornisce intensita' piu' basse sia

di ADC(2) che di QDPT-CI, anche se almeno nei primi 3 stati piu' bassi di C1s l'andamento e' sempre rispettato.

Tabella 17

Spettro di eccitazione di core di CO, shift di energia ed intensita' relativi a

2 π .

C1s EXCITATIONS

ORBITAL		DF-RESTRICTED		DF-SINGLET		EXPERIMENT		ADC(2) ^d		QDPT-CI	
		ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	ΔE (eV) ^a	I(%) ^b	ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	I(%)	
2 π	2p π	0	100	0	0	100	0	100	0	100	
6 σ	3s	6.28	1.0	5.45	4.97	1.5	5.37	2.0	5.11	1.58	
3 π	3p π	7.19	2.6	6.42	5.93	5.0	6.37	7.0	6.12	4.64	
7 σ	3p σ	7.24	.05	6.47	6.09	-	6.54	0.3	6.22	0.23	
8 σ	4s	8.09	.2	-	7.21	-	7.41	0.1	7.26	0.10	
4 π	4p π	8.54	.4	-	7.40	-	7.62	1.4	-	-	
1 δ	3d δ	8.71	0	-	-	-	7.67	0	-	-	

O1s EXCITATIONS

ORBITAL		DF-RESTRICTED		DF-SINGLET		EXPERIMENT		ADC(2) ^d		QDPT-CI	
		ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	ΔE (eV) ^c	I(%)	ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	I(%)	
2 π	2p π	0	100	0	0	100	0	100	0	100	
6 σ	3s	5.17	.56	4.90	4.67	-	4.55	1.0	4.45	0.9	
3 π	3p π	6.21	.51	5.83	5.69	-	5.52	1.3	5.49	0.7	
7 σ	3p σ	6.09	.006	5.85	-	-	5.68	<0.1	5.56	0	
8 σ	4s	6.87	.04	-	6.56	-	6.50	0.3	6.56	0.3	
4 π	4p π	7.37	.35	-	6.87	-	6.68	1.8	6.81	3.7	

a:[118], b:[112], c:[119], d:[8].

I risultati relativi ad H₂CO sono riportati in tabella 18, e risaltano subito alcune peculiari differenze rispetto CO. In primo luogo si perde la doppia degenerazione dei π^* Rydberg a causa della simmetria C_{2v}, inoltre mentre in CO l'ordine di eccitazione e' lo stesso sia per C1s che per O1s, in H₂CO gli stati 3b₂ e 7a₁ vengono invertiti a seconda del sito atomico su cui e' localizzata la

buca di core, probabilmente a causa dello spostamento di carica nei legami σ C-H.

Tabella 18

Spettro di eccitazione di core di H_2CO , shift di energia ed intensita' relativi a $2b_1$.

C1s EXCITATIONS		DF-RESTRICTED		DF-SINGLET	ADC(2) ^a		QDPT-CI		EXPERIMENT ^b	
ORBITAL		ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	I(%)
2b1	2px	0	100	0	0	100	0	100	0	100
6a1	3s	4.62	9.70	4.33	4.58	11.4	4.62	10.1	4.2	16.3
3b2	3px	5.63	23.66	-	5.57	30.6	5.62	25.7	5.2	19.6
7a1	3p σ	6.03	0.21	-	5.67	0.2	5.78	0	-	-
3b1	3px	6.34	6.26	-	5.99	11.6	6.11	9.0	5.6	13.6
8a1	4s	7.11	1.57	-	6.94	2.7	6.97	3.7	-	-
4b2	4px	7.42	5.19	-	7.21	2.9	7.32	19.1	6.7	6.6

O1s EXCITATIONS		DF-RESTRICTED		DF-SINGLET	ADC(2) ^a		QDPT-CI		EXPERIMENT ^b	
ORBITAL		ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	I(%)	ΔE (eV)	I(%)
2b1	2px	0	100	0	0	100	0	100	0	100
6a1	3s	4.81	2.17	4.47	4.72	1.5	4.52	1.9	4.7	3.4
7a1	3p σ	5.40	1.27	5.06	5.49	1.5	5.42	0.8	5.3	3.2
3b2	3px	5.70	0.24	-	5.66	0	5.60	0	-	-
3b1	3px	6.04	0	-	5.75	0.4	5.83	0	-	-
8a1	4s	6.80	0	-	6.76	1.8	6.80	0	-	-
9a1	4p σ	6.93	1.27	-	-	-	7.02	4.3	6.8	3.2
4b2	4px	7.11	0.021	-	6.91	-	7.18	4.4	-	-

a:[9], b:[120].

Il confronto con gli altri risultati ab-initio conferma pienamente gli andamenti ed in particolare l'inversione $3b_2/7a_1$.

La distribuzione delle forze dell'oscillatore e' notevolmente diversa rispetto a CO (in particolare la C1s $3b_2$ e' molto intensa) in buon accordo con l'esperimento e con gli altri calcoli.

Per quanto riguarda F₂CO (Vedi tab. 19) non sono disponibili per confronto calcoli ADC(2) e per l'esperimento sono disponibili solamente le energie di eccitazione e non le intensita'.

Tabella 19

Spettro di eccitazione di core di F₂CO, shift di energia ed intensita' relativi a 3b₁.

C1s EXCITATIONS		DF-RESTRICTED		SINGLET	EXP. ^a	QDPT-CI	
ORBITAL		ΔE(eV)	I(%)	ΔE(eV)	ΔE(eV)	ΔE(eV)	I(%)
3b ₁	2pπ	0	100	0	0	0	100
9a ₁	3s	3.62	10.1	3.36	3.7	3.76	11.7
10a ₁	3pσ	6.23	4.7	-	6.0	6.21	8.8
6b ₂	3pπ	6.53	7.2	-	6.6	6.31	18.1
4b ₁	3pπ	6.72	0.74	-	-	6.24	0.7
11a ₁	4s	6.89	0.30	-	-	6.50	1.0
7b ₂	4pπ	6.89	11.7	-	7.4	6.80	60.1

O1s EXCITATIONS		DF-RESTRICTED		SINGLET	EXP. ^a	QDPT-CI	
ORBITAL		ΔE(eV)	I(%)	ΔE(eV)	ΔE(eV)	ΔE(eV)	I(%)
3b ₁	2pπ	0	100	0	0	0	100
9a ₁	3s	2.64	10.1	2.56	2.7	2.75	9.4
6b ₂	3pπ	5.14	4.2	-	-	5.00	6.7
10a ₁	3pσ	5.18	6.3	-	5.4	5.03	5.2
11a ₁	4s	5.24	0.22	-	-	5.37	7.3
4b ₁	3pπ	5.24	0.79	-	-	4.84	1.4
7b ₂	4pπ	6.01	0.46	-	-	6.09	0.22

a:[113].

In definitiva si osserva un appiattimento degli stati tale per cui, a parte 3b₁ e 9a₁, tutte le eccitazioni superiori sono confinate in un range di energie piuttosto ristretto. Le intensita' relative sono anche abbastanza diverse che in H₂CO, si osserva una diminuzione complessiva per C1s ed un aumento in O1s.

6.3 CONCLUSIONI

Il metodo DF-LCAO si e' dimostrato valido per la descrizione delle eccitazioni di core C1s e O1s in composti carbonilici, sia per gli stati finali π^* in molecole grandi (complessi di metalli di transizione) che per eccitazioni Rydberg in molecole piu' piccole (CO, H₂CO e F₂CO).

Sono stati previsti accuratamente sia i notevoli shift di eccitazione nella formaldeide e nei suoi omologhi fluorurati, sia i piccoli shift di eccitazione nei complessi metallici: anche un effetto secondario come il rilassamento differenziale e' trattabile con questo modello.

Gli andamenti delle intensita' nei carbonili metallici non concordano con quelli sperimentali ma, essendo ragionevolmente validi in quanto consistenti con i dati di costanti di forza, indicano che un aggiornamento delle forze dell'oscillatore sperimentali sarebbe estremamente utile. Inoltre e' stato introdotto il "grado di compattezza" come ulteriore variabile da considerare nel correlare la localizzazione degli orbitali virtuali con l'intensita'.

Infine lo studio delle eccitazioni Rydberg ha dato risultati interessanti, di accuratezza comparabile a quelli di accurati metodi ab-initio (ADC(2) e QDPT-CI), ma potenzialmente applicabili in futuro a sistemi piu' grandi, non trattabili con altri schemi.

Ulteriori spunti di discussione ed approfondimento sono riportati nel lavoro originale [47].

7. CALCOLO DI SEZIONI D'URTO DI FOTOIONIZZAZIONE A LIVELLO LDA-NLDA.

La disponibilita' sempre maggiore di avanzate sorgenti di radiazione di sincrotrone ha permesso la registrazione di accurati dati sperimentali di fotoemissione, in particolare sezioni d'urto totali e parziali ed i corrispondenti parametri di asimmetria. Questi dati sperimentali contengono molte informazioni sulla struttura elettronica dei sistemi, pero' sono di difficile interpretazione diretta e quindi i calcoli teorici possono essere di grande aiuto per una migliore comprensione dell'esperimento.

La maggior parte delle sezioni d'urto e dei parametri di asimmetria di molecole riportati in letteratura sono stati calcolati con il metodo MS- $X\alpha$. Questo consiste in un approccio DFT ($X\alpha$) con la drastica approssimazione numerica muffin tin (MS). Ne consegue che e' difficile stimare la reale bonta' del metodo $X\alpha$ a causa di forti errori introdotti considerando il potenziale modello (MS). Per ovviare a questo inconveniente in questa tesi di dottorato le sezioni d'urto LDA e NLDA sono state ricavate con un metodo DF-LCAO in base finita, seguito dalla tecnica Stieltjes Imaging. Cio' ha permesso una piu' accurata valutazione del metodo DF stesso eliminando la tipica deficienza di MS- $X\alpha$ nella previsione delle risonanze a stati virtuali di valenza sopra soglia ("shape resonances") che risultavano troppo strette e troppo intense a causa dell'approssimazione muffin-tin.

L'ampia problematica della sezione d'urto e' stata sviluppata per gradi secondo le seguenti linee guida. Come primo punto e' stato confrontato il risultato di un calcolo accurato DF nel continuo effettuato con una base di B-spline e trattamento completo della funzione d'onda non-legata con uno DF-LCAO Stieltjes Imaging (ST). Verificata quindi l'attendibilita' della tecnica ST e' stato studiato l'effetto della scelta del potenziale sulla sezione d'urto, sia con accurati calcoli DF atomici che con il metodo DF-LCAO-ST molecolare. Successivamente, grazie al confronto con i dati sperimentali, e' stata compiuta la scelta del potenziale. Essendo a questo punto la procedura fissata in tutti i suoi particolari sono state studiate varie molecole, a partire da semplici biatomiche fino a grandi molecole organiche (benzene e piridina) ed a complessi di metalli

di transizione (TiCl_4 e $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Infine, avendo acquisito un'esperienza su un insieme piuttosto vario di situazioni diverse, si è affrontato il problema delle "giant resonances" in una molecola ad alta simmetria (cubano), in modo da verificare teoricamente l'esistenza di tali effetti ed eventualmente suggerire un esperimento mirato a metterli in luce.

7.1. DETTAGLI COMPUTAZIONALI.

Lo schema di calcolo impiegato è quello descritto nella sezione 4.3. Tre tipi di potenziale SCF sono stati utilizzati: il potenziale dello stato fondamentale (V^N), il potenziale della configurazione dello ione finale Φ_1^{N-1} (V^{N-1}) ed infine il potenziale TS (V_{TS}). Anche il trattamento dello scambio e correlazione è stato affrontato con tre diversi potenziali: due di tipo LDA ($X\alpha$ e VWN) ed uno di tipo NLDA (VLB). Le energie di eccitazione sono sempre state ricavate come somma tra gli autovalori KS ed il potenziale di ionizzazione sperimentale. La base di STO utilizzata dall'SCF che fissa l'Hamiltoniano varia da quella di Sekiya e Tatewaki [86] per le piccole molecole a quella DZ [85] per i casi più estesi, in ogni caso con l'aggiunta delle funzioni di polarizzazione 3d e della base 3s1p per l'idrogeno (come descritto nella sezione 5.1.).

La base molto estesa su cui viene quindi diagonalizzato l'Hamiltoniano SCF varia nei vari casi e viene costruita secondo quanto esposto nella sezione 4.3.1.. Per esempio la base usata per CO è riportata nella tabella 1, mentre per il C in C_6H_6 , Ti in TiCl_4 e Cr in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ le basi usate sono rispettivamente 8s, 7p 6d; 11s, 10p, 8d, 8f e 9s, 7p, 7d, 7f. Sono sempre state verificate le accuratèzze sulla normalizzazione ($<10^{-9}$) ed il minimo autovalore di S ($>10^{-11}$). Anche la regola di somma di Thomas-Reiche-Kuhn [49,59] è stata controllata con ottimi risultati, ad esempio per l'orbitale HOMO ($3t_{2g}$) del cubano si è ottenuto un valore $f_{\text{TOT}}=6.0085$, con un errore relativo pari allo 0.14%.

7.2. RISULTATI E DISCUSSIONE.

In figura 7 è riportato il confronto tra la sezione d'urto ottenuta con un calcolo completo nel continuo e quella da un calcolo in base discreta più

Stieltjes Imaging relativa al livello 2p del neon ($X\alpha$, $\alpha=0.7$, potenziale V^N e soglia di ionizzazione uguale all'autovalore KS). I risultati sono in buon accordo tra loro, sia nella rapida ascesa subito dopo la soglia che nella successiva coda fino a 8 a.u. di energia cinetica del fotoelettrone, sebbene ci sia una lieve incertezza nella localizzazione del massimo; cio' e' stato verificato anche per parecchie altre ionizzazioni e quindi giustifica pienamente l'estensione della tecnica Stieltjes Imaging anche al caso molecolare.

Per quanto riguarda la scelta del potenziale sono state esaminate le variazioni dei profili di sezione d'urto e del parametro di asimmetria a seconda dei V_{XC} ($X\alpha$, V_{WN} , V_{LB}) e degli Hamiltoniani (V^N , V^{N-1} e V_{TS}) nel neon e nell'argon con il trattamento del continuo. I vari profili sono riportati nelle figure 8-12, insieme ai dati sperimentali disponibili. Da un'analisi globale si possono trarre le seguenti osservazioni.

1) I profili ottenuti con i potenziali $X\alpha$ e V_{WN} sono estremamente simili, a tal punto che, a parte il neon 2p, nei casi successivi il solo V_{WN} e' stato considerato,

2) Il potenziale V_{TS} riduce la sezione d'urto vicino alla soglia con miglior accordo con l'esperimento,

3) Il potenziale V^{N-1} trasla l'intero profilo piu' vicino alla soglia sovrastimando la sezione d'urto a basse energie e sottostimandola ad energie piu' alte; e' sicuramente il peggiore tra i potenziali qui considerati, come gia' osservato in precedenti lavori [49],

4) Il potenziale V_{LB} (con comportamento asintotico corretto) migliora i risultati V^N , rendendoli simili a quelli $X\alpha$ o V_{WN} con V_{TS} .

5) I migliori accordi con l'esperimento si hanno con $X\alpha$ o V_{WN} con V_{TS} , di conseguenza queste saranno le condizioni che verranno utilizzate in futuro per lo studio delle molecole.

Le successive figure 13 e 14 riportano un confronto (con il solo potenziale $X\alpha$) tra i vari V^N , V^{N-1} e V_{TS} in H_2O e CO , verificando anche per il caso molecolare le osservazioni precedenti relative ai calcoli atomici.

In seguito vengono riportate le figure relative a varie ionizzazioni in alcune molecole. La discussione e' stata ridotta al minimo, in quanto l'analisi puntuale di tutti i profili e' riportata nelle rispettive pubblicazioni [128-130].

In figura 15 e' riportato un confronto tra H_2O e H_2S , con un buon accordo complessivo con l'esperimento [127]. Questi risultati sono anche in buon accordo con precedenti calcoli static-exchange ed RPA [131-136], e decisamente migliori di MS-X α [137].

Anche per CO e CH₄ si hanno buoni risultati (figura 16) in accordo con calcoli SE [139,140] e meglio di MS-X α [137,141]. Nel canale $1t_2$ di CH₄ il profilo viene probabilmente smussato a causa di una forte distorsione Jahn-Teller, anche se comunque i risultati RPA [134] sono piu' aderenti all'esperimento.

I risultati relativi a C₂H₄ e C₂H₂ sono riassunti in figura 17. Per C₂H₄ esistono calcoli di confronto di tipo SE e MS-X α [142,144], mentre per C₂H₂ oltre a SE [143] c'e' anche un calcolo X α con trattamento esplicito del continuo con un'espansione monocentrica [25]. I risultati di questa tesi mostrano significative discrepanze con gli esperimenti. E' probabile che cio' sia dovuto alla presenza di effetti di screening o di autoionizzazioni, non trattabili a livello della presente teoria LDA. In particolare la ionizzazione sperimentale $1\pi_u$ di C₂H₂ mostra una stretta struttura di risonanza di autoionizzazione, in perfetto accordo con un precedente calcolo TDLDA [25].

La seguente figura 18 riporta i risultati di C₆H₆, molecola gia' studiata sia a livello MS-X α [145] sia a livello LCAO-X α -ST [49].

Le tre figure successive 19, 20 e 21 contengono i profili di sezione d'urto della piridina (C₅H₅N) di cui non e' disponibile alcun dato sperimentale. In particolare nella figura 21 sono stati analizzati i contributi di ciascuna simmetria finale nelle 3 ionizzazioni che mostravano una struttura particolare (due massimi od una forte spalla), per vedere se fosse possibile assegnare un particolare comportamento ad una specifica simmetria finale, cosa in parte possibile solamente nel caso $8a_1$.

Le figure 22-25 riguardano le ionizzazioni di valenza di N₂, e riportano in aggiunta anche dati sperimentali e teorici SE e RPA. Ulteriori risultati calcolati sono anche disponibili a livello MBPT [151] ed X α con trattamento completo del continuo [152].

Nel caso della CO₂ sono disponibili recenti risultati tipo SE [153] e recenti dati sperimentali [154], tutti riportati insieme ai profili teorici DF-LCAO-ST di questa tesi nelle figure 26-29. Degno di nota particolare e' il caso $4\sigma_g$, in cui

l'accordo con l'esperimento e' nettamente migliorato rispetto ai precedenti calcoli.

Nelle successive figure 30-33 sono riportati anche i risultati di N_2O insieme a dati sperimentali, calcoli MS-X α e continuo HF ed i risultati di C_2N_2 di cui non ci sono controparti sperimentali ma solo teoriche.

In seguito si riportano anche i profili riguardanti la valenza di SF_6 (figure 34 e 35) confrontati con l'esperimento e con precedenti calcoli MS-X α , si segnala inoltre un recente lavoro riguardante questa molecola sia teorico che sperimentale [161].

La molecola $TiCl_4$ e' stata studiata come primo caso di complesso di un metallo di transizione per provare il metodo DF-LCAO-ST, poiche' non esistono profili di sezione d'urto di confronto, solamente i risultati dei calcoli presenti sono riportati in figura 36. Si e' tentato [129] di confrontare con l'esperimento i rapporti di intensita' alle energie HeI ed HeII, ma con risultati deludenti in quanto il metodo impiegato non e' adatto a calcolare con precisione la sezione d'urto ad un particolare valore di energia ma piuttosto ad ottenere gli andamenti completi dei profili.

$Cr(CO)_6$ e' un caso sicuramente piu' interessante, in quanto dopo aver determinato i profili di tutte le ionizzazioni di valenza (figura 37) si sono potute ricostruire le intensita' relative delle bande (figura 38) realmente osservate. Di interesse particolare e' una forte risonanza di autoionizzazione nella banda A assente dal profilo teorico in quanto la teoria LDA non e' in grado di tener conto di questi effetti. Inoltre la banda C sperimentale e' in notevole disaccordo con quella calcolata. Poiche' la banda C potrebbe contenere una certa quantita' proveniente da B per shake-up [163], in figura 38 sono anche riportati i valori corretti da quest'ultimo effetto: l'accordo con l'esperimento migliora sensibilmente. Anche i rapporti tra i massimi dei profili sono stati calcolati e riportati in tabella 20, anche in questo caso la correzione per lo shake-up migliora l'accordo tra teoria ed esperimento.

Tabella 20**Rapporti di intensita' tra le bande calcolate e sperimentali in Cr(CO)₆.**

Band	Calc.	Exp. ^a	Exp. ^{a,b}
B/A	10.8	17.0	17.0
B/C	7.2	3.1	8.5
C/A	1.5	5.4	2.0

a: [162], b: valori corretti per lo shake up [163].

Da cio' si puo' trarre la conclusione che l'analisi dei profili di sezione d'urto puo' essere di aiuto in problemi di assegnamento.

L'ultimo caso affrontato con il metodo DF-LCAO-ST e' lo studio delle "giant-resonances" nel cubano. Queste particolari risonanze sono state osservate sia in composti di lantanidi ed attinidi [164,165] sia in molecole organiche [166-168] e fino ad ora solamente interpretazioni teoriche qualitative sono state riportate in letteratura [169]. La causa essenziale di questo fenomeno risiede nella forma del potenziale effettivo [169] sentito da funzioni d'onda ad alto momento angolare: la barriera centrifuga puo' infatti far assumere al potenziale particolari forme a "doppia barriera". Gli stati del continuo di solito si trovano all'esterno della doppia barriera, ma a volte riescono a penetrare nella buca interna: in questo caso saranno molto ben confinati in energia ed avranno un elevato momento di transizione: ne deriva pertanto una risonanza molto stretta e molto intensa. Si puo' prevedere qualitativamente che nelle molecole le "giant-resonances" dovrebbero manifestarsi nelle ionizzazioni in cui la simmetria dello stato finale del fotoelettrone sia compatibile solamente con elevati momenti angolari ($l \geq 3$) e contenga stati virtuali di valenza. In tabella 21 le varie rappresentazioni irriducibili del cubano (gruppo di simmetria ottaedrico) sono classificate in base ai momenti angolari in esse contenuti ed agli stati virtuali di valenza se presenti.

Tabella 21

Rappresentazioni irriducibili, momento angolare e σ^* del cubano nel gruppo ottaedrico.

Irr. repr.	Angular mom.	σ^*
a_{1g}	s, g, i, k, ...	σ_{CH}^*
a_{2g}	i, k, ...	-
e_g	d, g, i, k, ...	-
t_{1g}	g, i, k, ...	σ_{CC}^*
t_{2g}	d, g, i, k, ...	$\sigma_{CH}^*, \sigma_{CC}^*$
a_{1u}	l, ...	-
a_{2u}	f, j, l, ...	$\sigma_{CH}^*, \sigma_{CC}^*$
e_u	h, j, l, ...	σ_{CC}^*
t_{1u}	p, f, h, j, l, ...	$\sigma_{CH}^*, \sigma_{CC}^*$
t_{2u}	f, h, j, l, ...	-

Da quanto precedentemente affermato e con l'aiuto della tabella 21 si deduce che le uniche simmetrie candidate ad essere stati finali del fotoelettrone per "giant-resonances" sono 3: t_{1g} , a_{2u} ed e_u ; inoltre dalle regole di selezione di dipolo le transizioni permesse aventi come stati finali le tre simmetrie precedenti risultano essere: $t_{1u} \rightarrow t_{1g}$, $t_{2u} \rightarrow t_{1g}$, $t_{2g} \rightarrow a_{2u}$ e $t_{2g} \rightarrow e_u$.

Per caratterizzare subito gli stati virtuali di valenza sono stati fatti calcoli SZ [85] con configurazione TS per le energie ed intensita' di eccitazione e configurazione dello stato fondamentale per l'analisi della popolazione di Mulliken, tutti questi risultati, insieme anche ai potenziali di ionizzazione, sono riportati in dettaglio in ref. [130] e qui di seguito si riportano solamente le osservazioni principali che scaturiscono da un'analisi puntuale di tutte queste informazioni. Le transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sono situate per la maggior parte ben al di sotto della soglia di ionizzazione. Alcuni calcoli di prova con una base DZP hanno dimostrato che cio' e' un effetto dovuto alla base SZ: infatti mentre le energie di eccitazione sono affette da un errore in genere minore di 1 eV, i potenziali di ionizzazione sono molto sovrastimati a livello SZ (circa 5 eV). Ne consegue, a titolo di esempio, che la transizione $3t_{1u} \rightarrow 1t_{1g}$ e' posta 2.4 eV sotto soglia da SZ, mentre e' 2.9 eV sopra soglia con una base DZP.

Successivamente (figure 39-45) sono riportati tutti i profili di sezione d'urto parziale a seconda della simmetria dei canali finali permessi dal dipolo. Una discussione puntuale dei singoli profili e' riportata in ref. [130], qui di seguito ne sono discusse solamente le caratteristiche salienti.

Le "giant-resonances" vengono effettivamente determinate nelle corrette simmetrie: i profili relativi alle ionizzazioni $3t_{2g} \rightarrow e_u$, $3t_{1u} \rightarrow t_{1g}$ e $1t_{2u} \rightarrow t_{1g}$ hanno infatti una forma che le distingue nettamente da tutte le altre: l'intensita' molto alta vicino alla soglia (piu' di 150 Mb in $1t_{2u} \rightarrow t_{1g}$) decade rapidamente nel giro di pochi eV fino quasi a zero, eventuali massimi secondari oltre il minimo di Cooper non eccedono i 2 Mb. Bisogna inoltre puntualizzare che le "giant-resonances" si manifestano solo nella valenza esterna, infatti i profili delle stesse simmetrie ma con lo stato iniziale nella valenza interna danno tutte un'intensita' molto bassa (<2Mb). La successiva figura 46 riporta le sezioni d'urto parziali, sommate su tutte le simmetrie finali: e' interessante vedere se le strutture dei profili precedenti a singola simmetria finale sono in qualche modo rintracciabili. In effetti cio' e' fattibile, e potrebbe rappresentare una solida base di interpretazione nel caso che dati sperimentali di questo genere siano in futuro disponibili.

Nell'ultima figura 47 i due grafici corrispondono a rapporti di intensita' tra le varie bande, cio' e' stato fatto perche' in questo modo si elimina l'errore della normalizzazione assoluta dell'esperimento. Questi profili di rapporti di intensita' sono abbastanza ben strutturati su intervalli di energia piuttosto ampi, quindi possono fornire un ulteriore metodo di indagine, anche in assenza della normalizzazione assoluta.

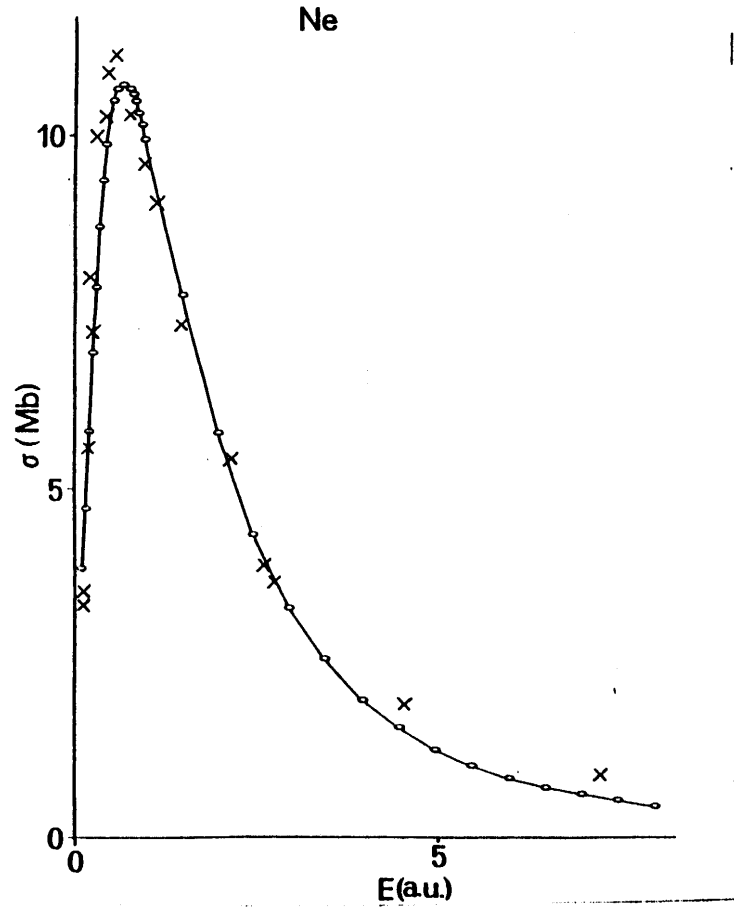


Figura 7: Risultati del continuo (curva) e risultati Stieltjes Imaging (croci) relativi alla sezione d'urto 2p del neon. Energia del fotoelettrone in ascissa.

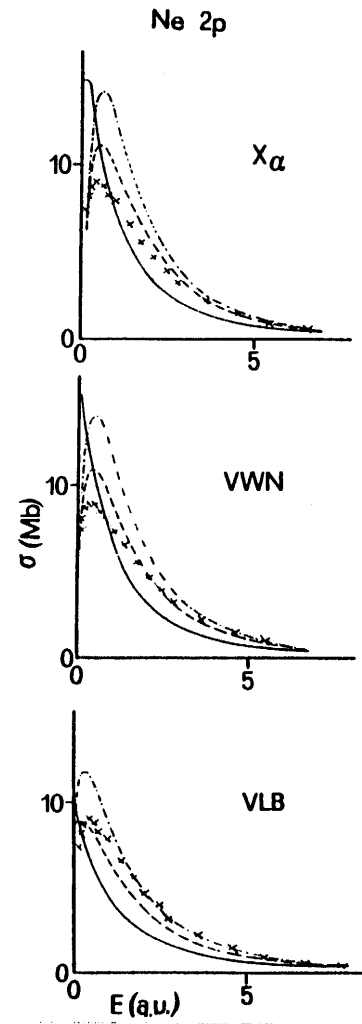


Figura 8: profili di sezione d'urto calcolati (curve) e sperimentali (croci) [121] relativi al neon 2p con vari potenziali: (—) V^{N-1} ; (---) V_{TS} ; (-·-·-) V^N . Energia del fotoelettrone in ascissa.

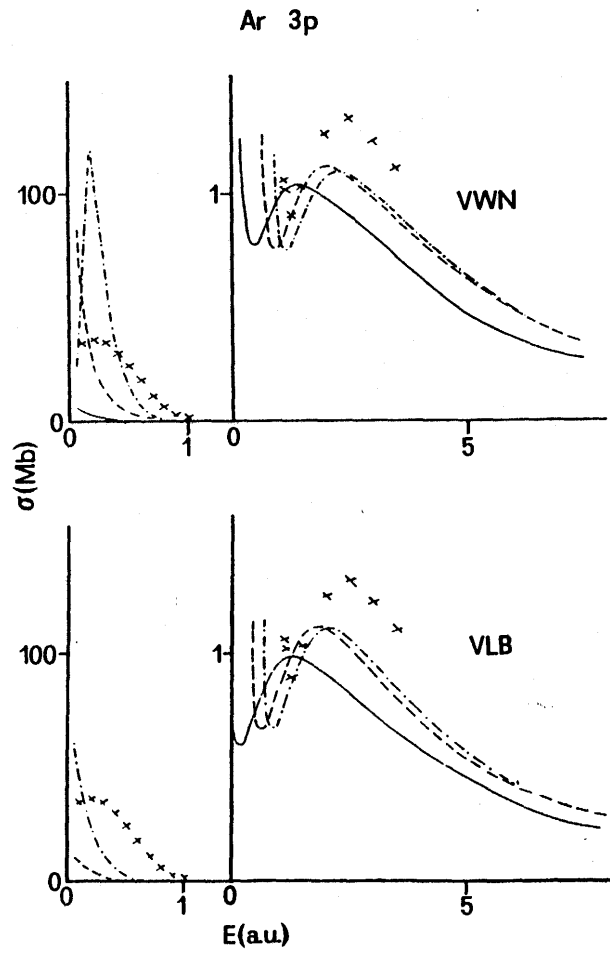


Figura 9: profili di sezione d'urto calcolati (curve) e sperimentali (croci) [122,123] relativi all'argon 3p con vari potenziali:
 (—) V^{N-1} ; (---) V_{TS} ; (-·-·-) V^N . Energia del fotoelettrone in ascissa.

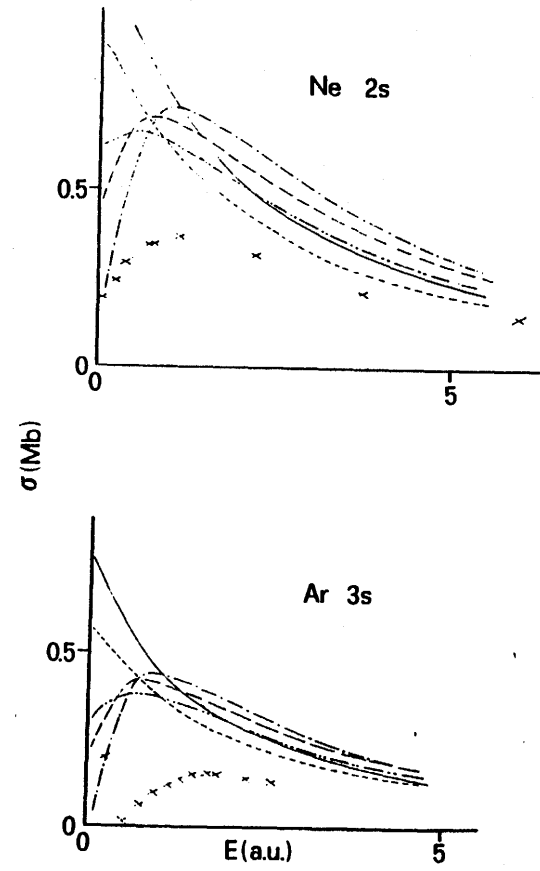


Figura 10: profili di sezione d'urto calcolati (curve) e sperimentali (croci) [122-124] relativi al Ne 2s e Ar 3s con vari potenziali:
 (—) VWN V^{N-1} ; (---) VWN V_{TS} e VLB V^N ; (-·-·-) VWN V^N ,
 (-·-·-) VLB V_{TS} , (---) VLB V^{N-1} . Energia del fotoelettrone in ascissa.

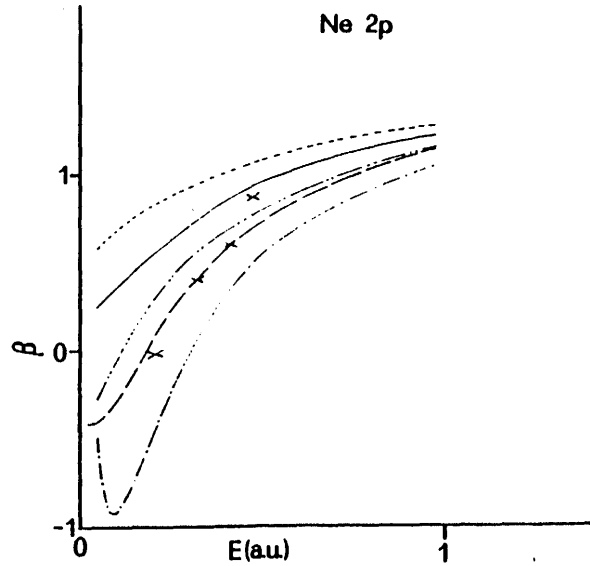


Figura 11: parametro di asimmetria calcolato (curve) e sperimentale (croci) [125] relativo al Ne 2p con vari potenziali: (—) VWN V^{N-1} e VLB V_{TS} ; (---) VWN V_{TS} ; (-.-.-) VWN V^N , (-.-.-) VLB V^N , (—) VLB V^{N-1} . Energia del fotoelettrone in ascissa.

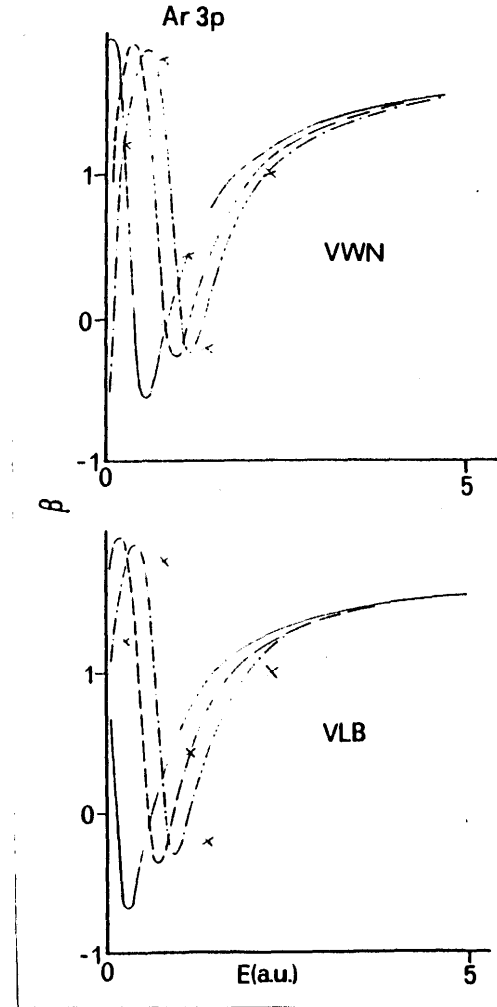


Figura 12: parametro di asimmetria calcolato (curve) e sperimentale (croci) [126] relativo all'argon 3p con vari potenziali: (—) V^{N-1} ; (---) V_{TS} ; (-.-.-) V^N . Energia del fotoelettrone in ascissa.

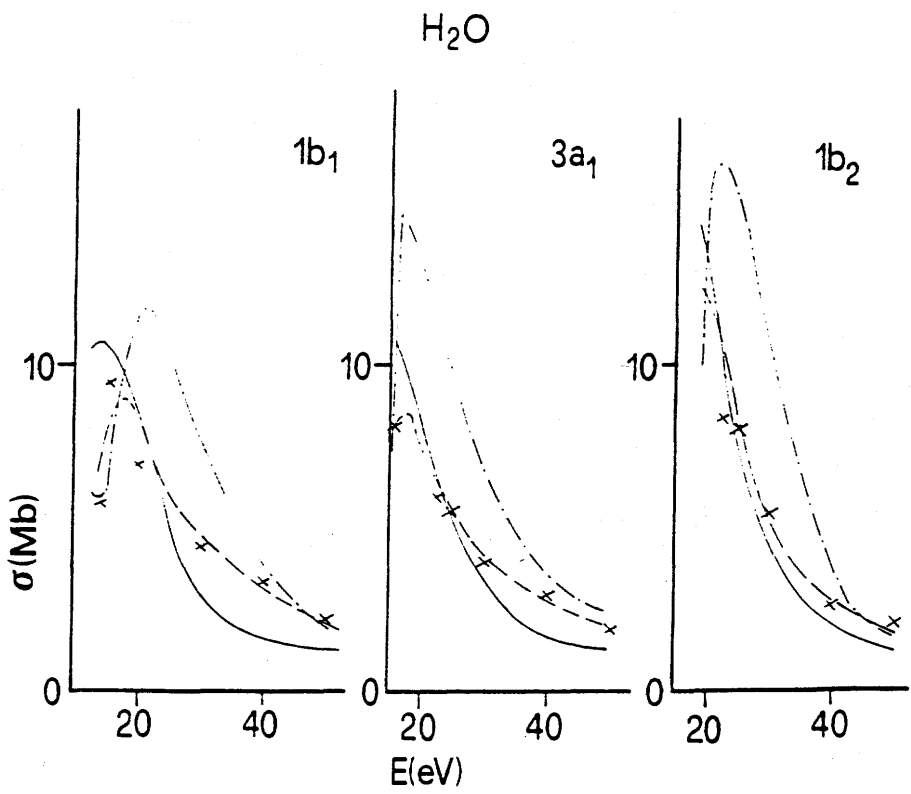


Figura 13: profili di sezione d'urto calcolati (curve) e sperimentali (croci) [127] relativi ad H_2O con vari potenziali:

(—) V_{N-1} ; (---) V_{TS} ; (-·-·-) V_N . Energia del fotone in ascissa.

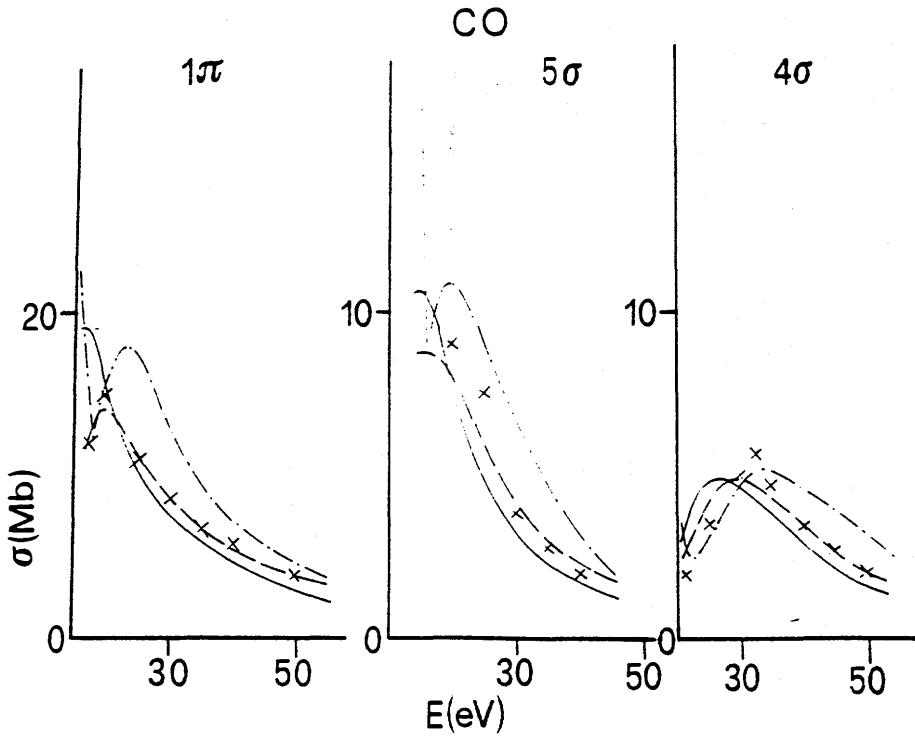


Figura 14: profili di sezione d'urto calcolati (curve) e sperimentali (croci) [127] relativi a CO con vari potenziali:

(—) V_{N-1} ; (---) V_{TS} ; (-·-·-) V_N . Energia del fotone in ascissa.

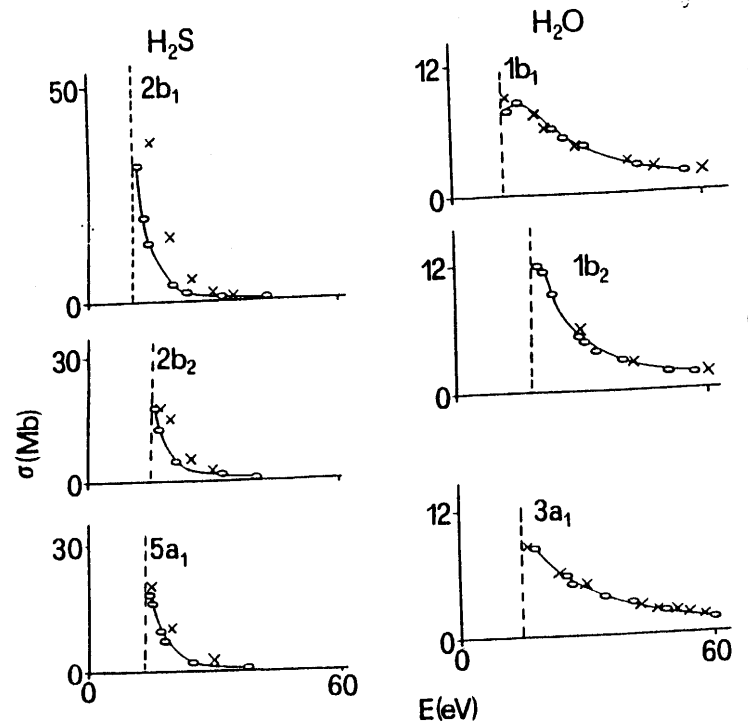


Figura 15: profili di sezione d'urto calcolati (cerchi) e sperimentali (croci) [127] relativi ad H_2O e H_2S . Energia del fotone in ascissa.

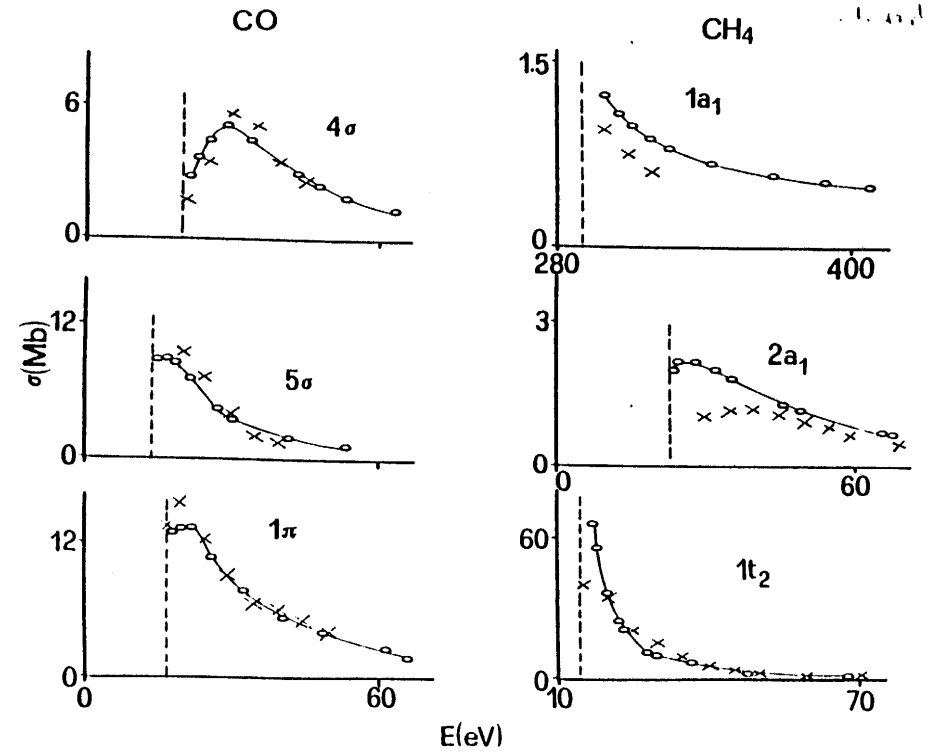


Figura 16: profili di sezione d'urto calcolati (cerchi) e sperimentali (croci) [127,138] relativi a CO e CH_4 . Energia del fotone in ascissa.

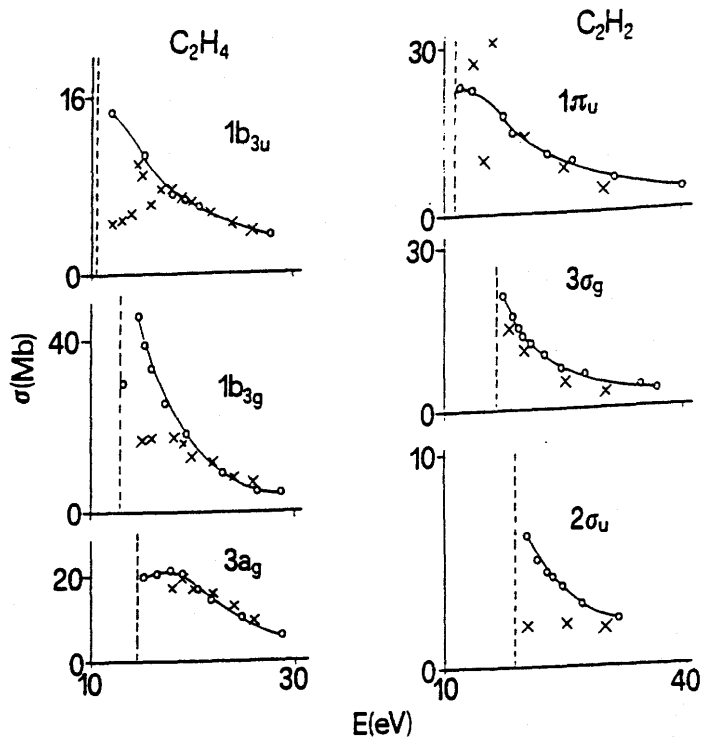


Figura 17: profili di sezione d'urto calcolati (cerchi) e sperimentali (croci) [142,143] relativi a C_2H_4 e C_2H_2 . Energia del fotone in ascissa.

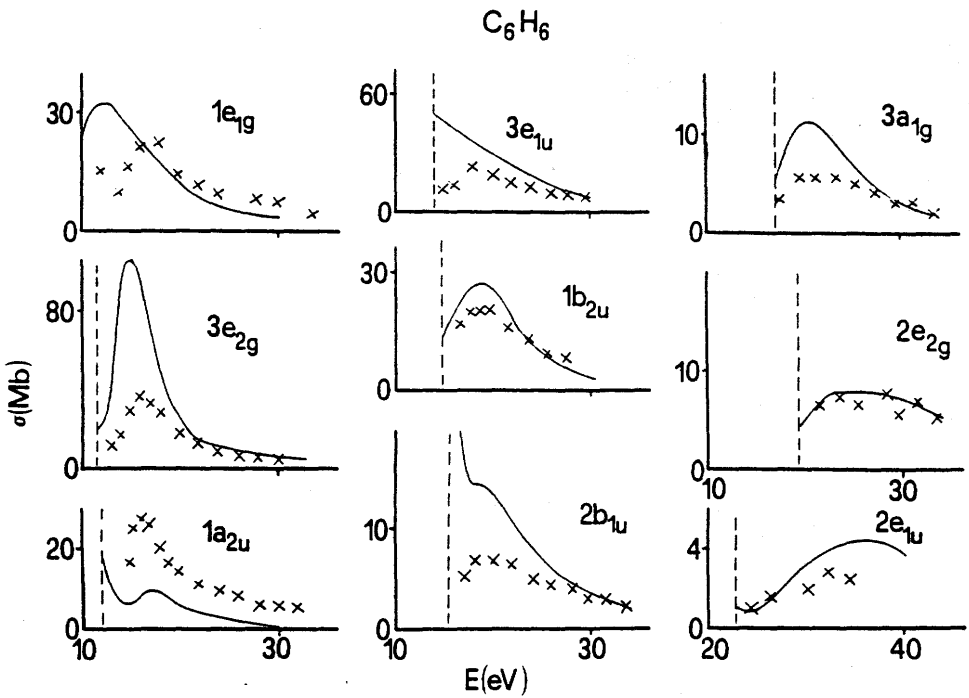


Figura 18: profili di sezione d'urto calcolati (curve) e sperimentali (croci) [145] relativi a C_6H_6 . Energia del fotone in ascissa.

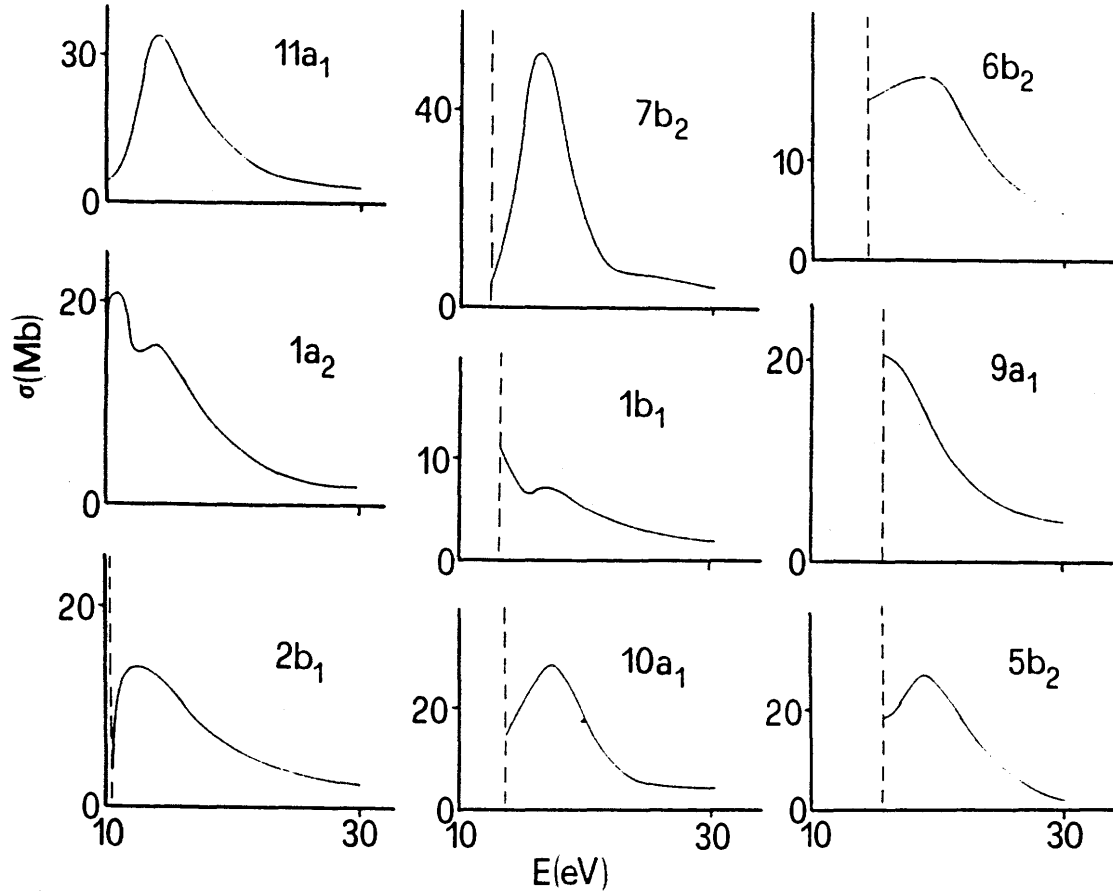


Figura 19: profili di sezione d'urto calcolati relativi alla piridina. Energia del fotone in ascissa.

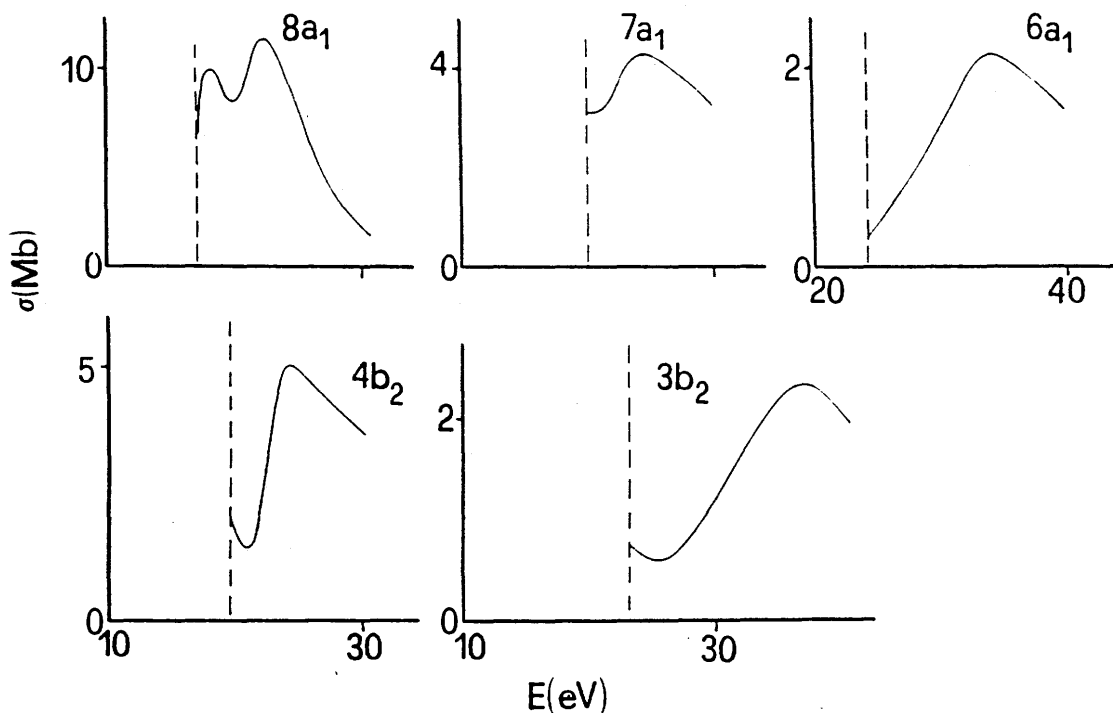
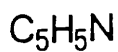


Figura 20: profili di sezione d'urto calcolati relativi alla piridina. Energia del fotone in ascissa.

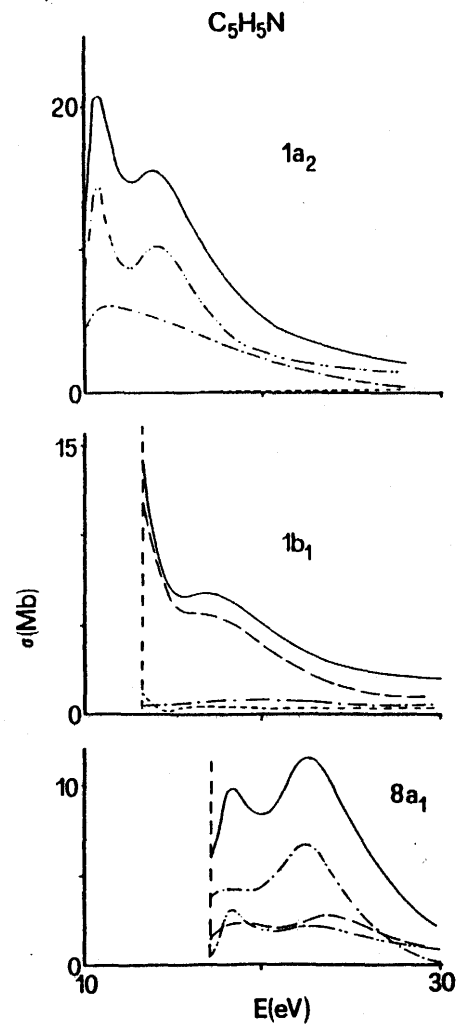


Figura 21: profili di sezione d'urto teorici totali ed a canale parziale relativi agli stati $1a_2$, $1b_1$ e $8a_1$ della piridina. Simmetria degli stati finali: (—) a_1 , (— · —) a_2 , (· · · · ·) b_1 , (— · · · ·) b_2 , (——) totale. Energia del fotone in ascissa.

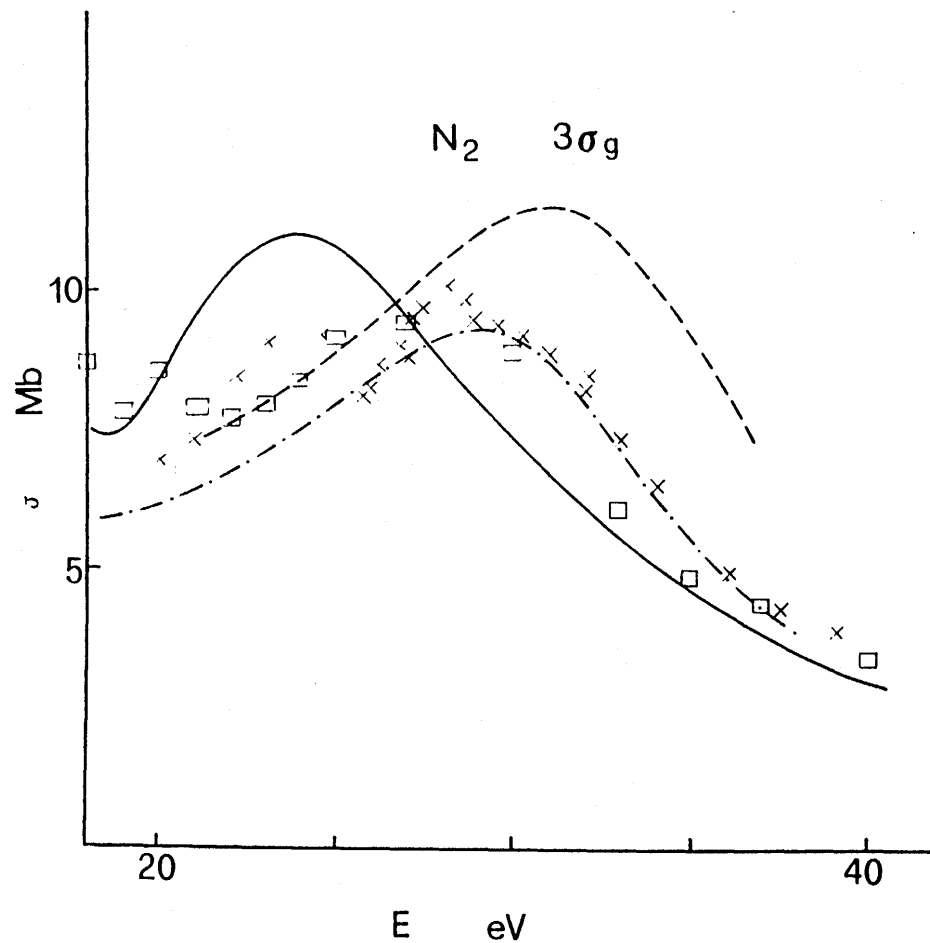


Figura 22: Profilo di sezione d'urto $3\sigma_g$ in N_2 : —, DF-LCAO-ST; - - - RPA [146]; · · · · · SE [146], \square Exp. [147], \times exp. [148].

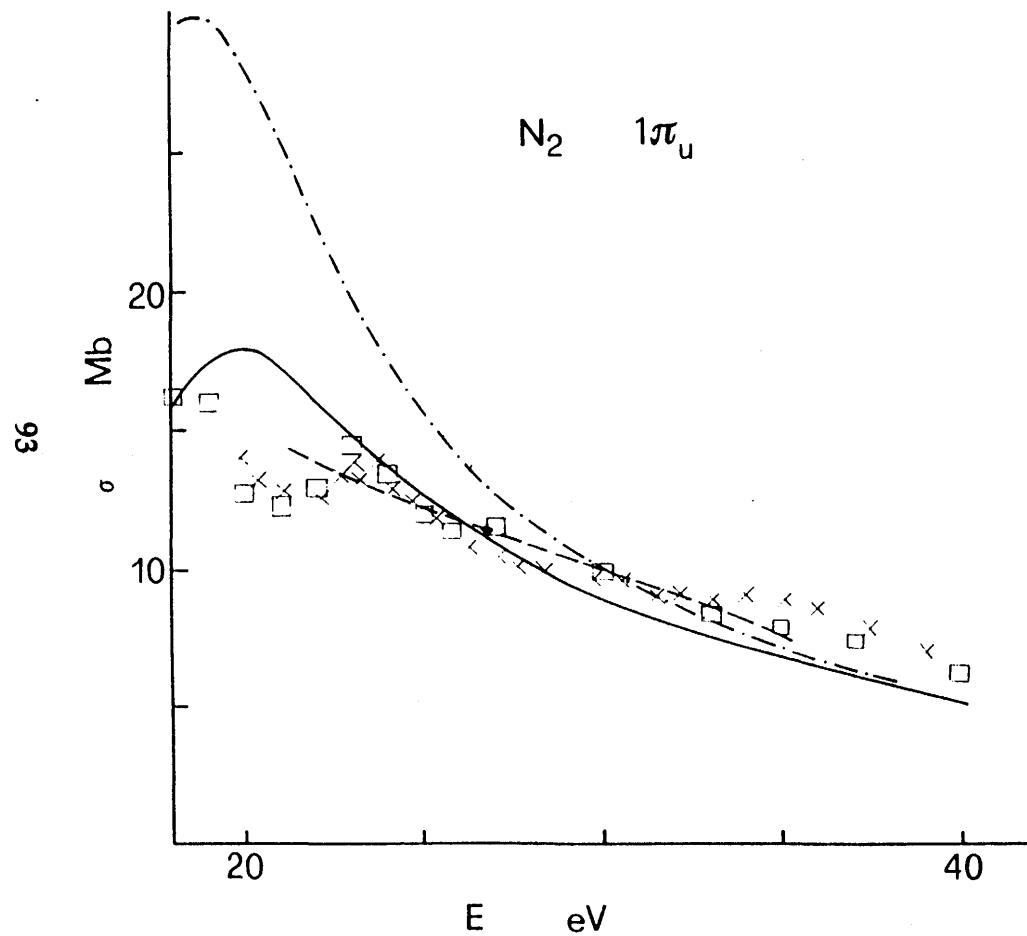


Figura 23: Profilo di sezione d'urto $1\pi_u$ in N_2 : —, DF-LCAO-ST; ---: RPA [146]; -.-.- SE [146], \square Exp. [147], \times exp. [148].

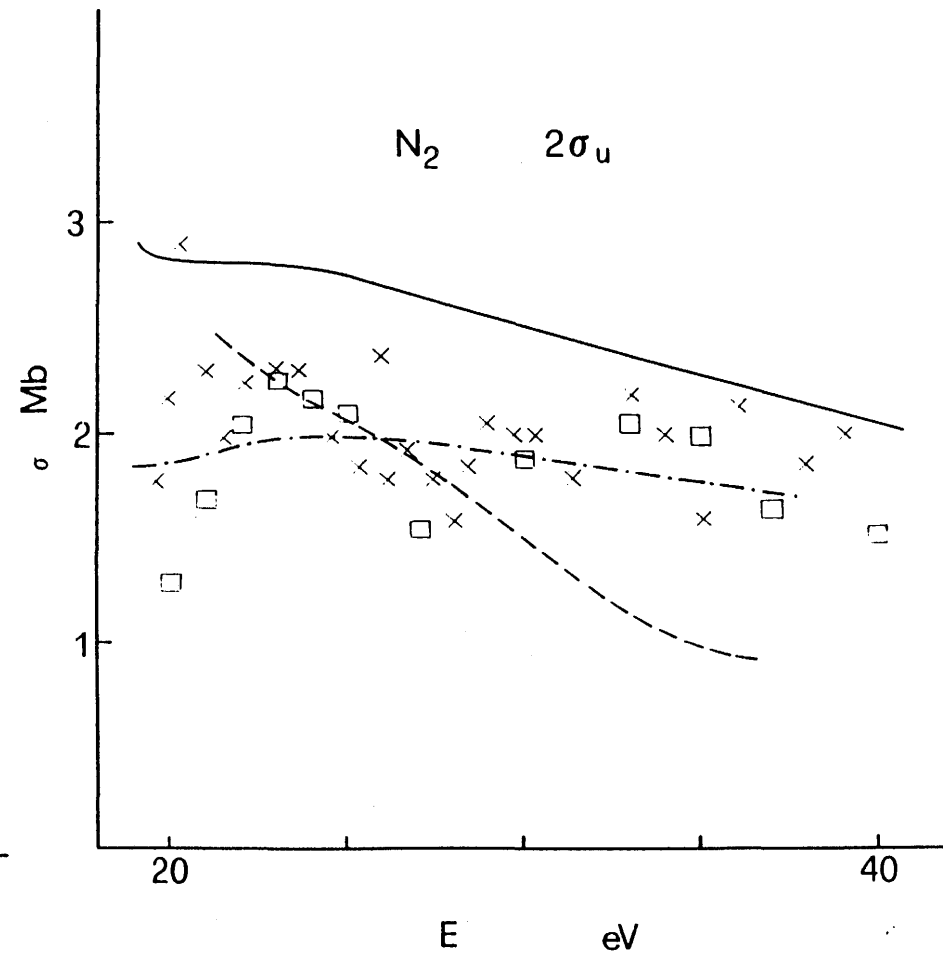


Figura 24: Profilo di sezione d'urto $2\sigma_u$ in N_2 : —, DF-LCAO-ST; ---: RPA [146]; -.-.- SE [146], \square Exp. [147], \times exp. [148].

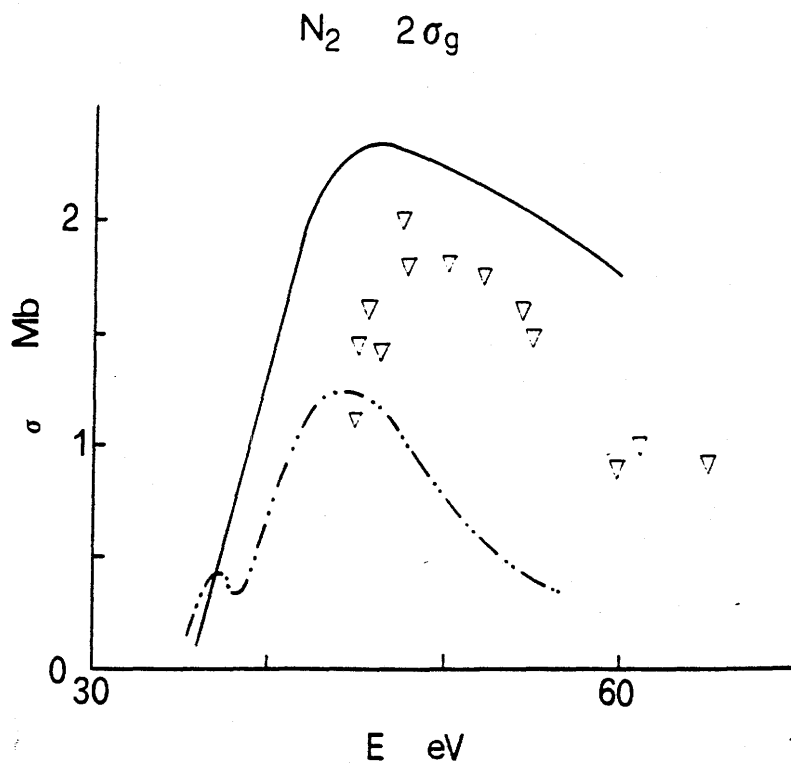


Figura 25: Profilo di sezione d'urto $2\sigma_g$ in N_2 : —, DF-LCAO-ST; -·-·-, exp. [149]; ∇ exp. [150].

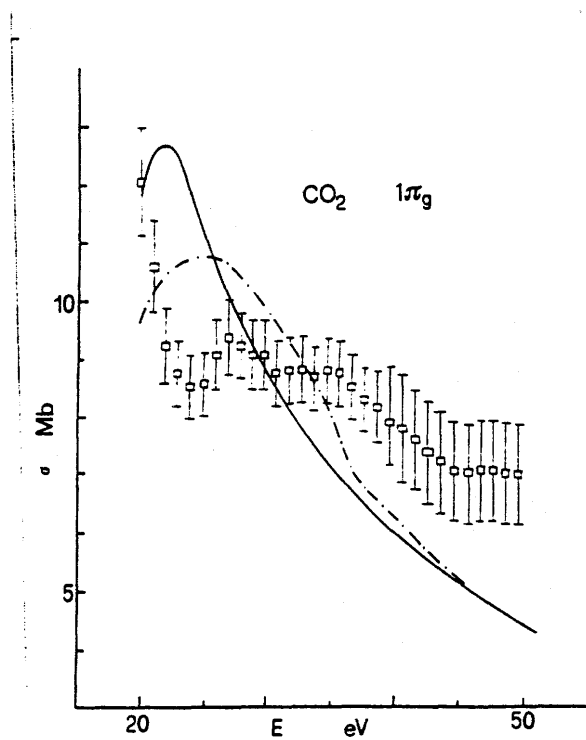


Figura 26: Profilo di sezione d'urto $1\pi_g$ in CO_2 : —, DF-LCAO-ST; -·-·- SE [153]; \square Exp. [154].

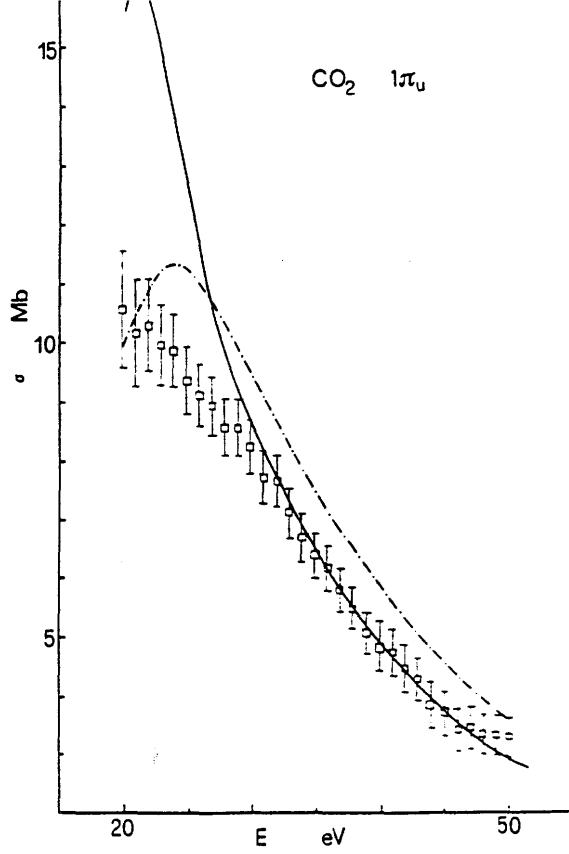


Figura 27: Profilo di sezione d'urto $1\pi_u$ in CO_2 : —, DF-LCAO-ST; - - - SE [153]; \square Exp. [154].

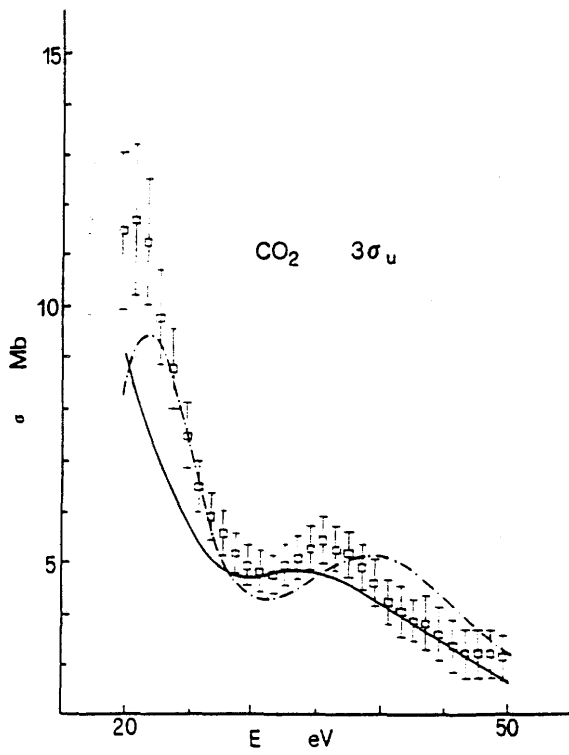


Figura 28: Profilo di sezione d'urto $3\sigma_u$ in CO_2 : —, DF-LCAO-ST; - - - SE [153]; \square Exp. [154].

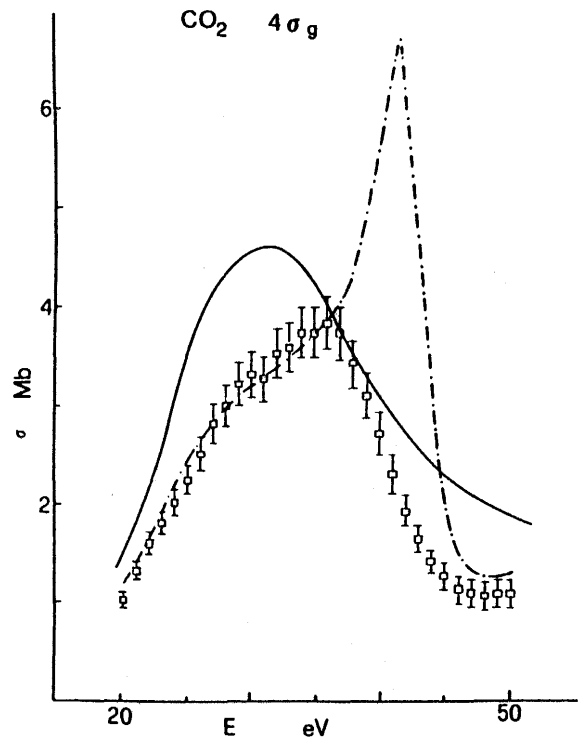


Figura 29: Profilo di sezione d'urto 4σ_g in CO₂: —, DF-LCAO-ST; - - - - SE [153]; □ Exp. [154].

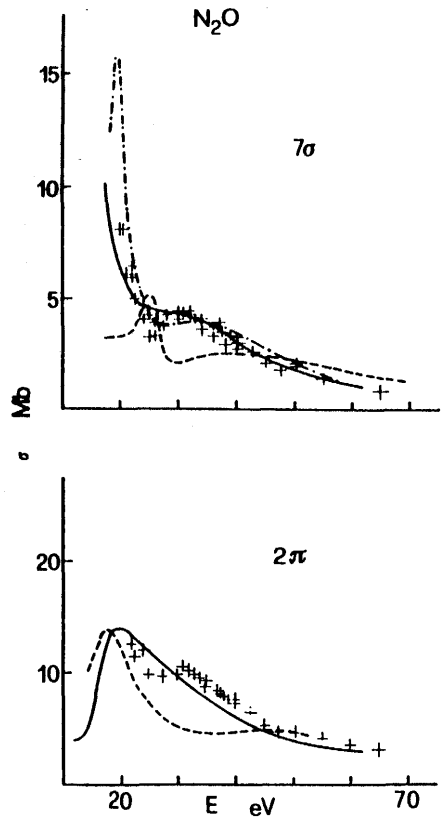


Figura 30: Profili di sezione d'urto relativi e 7σ e 2π in N₂O: —, DF-LCAO-ST; - -, MS-Xα [155]; - · - · HF [156]; +, exp. [155].

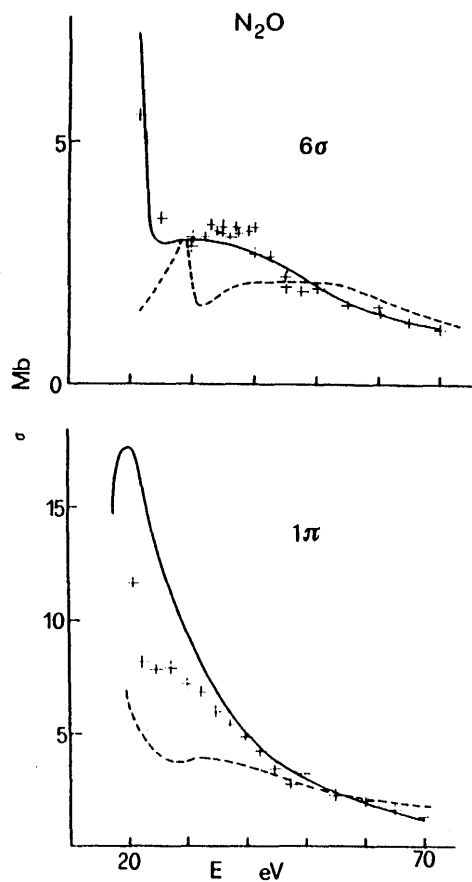


Figura 31: Profili di sezione d'urto relativi e 6σ e 1π in N_2O : —, DF-LCAO-ST; ---, MS-X α [155]; +, exp. [155].

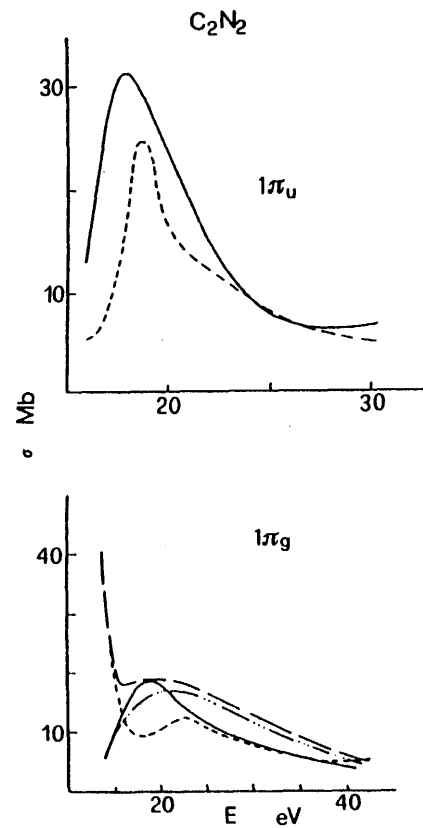


Figura 32: Profili di sezione d'urto relativi a $1\pi_u$ e $1\pi_g$ in C_2N_2 : —, DF-LCAO-ST; ---, MS-X α [157]; — — — HF-FC [158]; - - - - - HF-FC con orbitali ortogonalizzati [158].

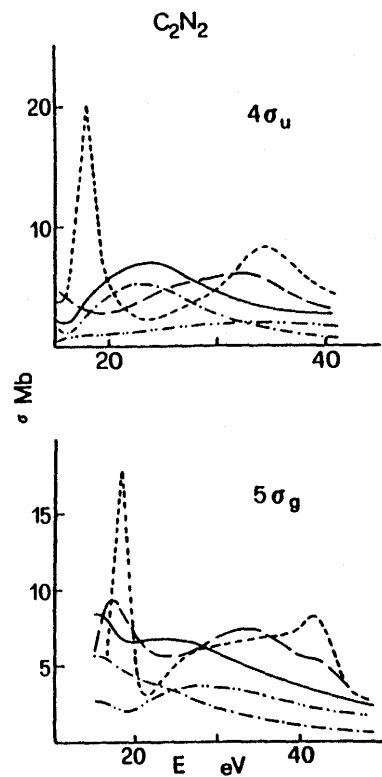


Figura 33: Profili di sezione d'urto relativi a $4\sigma_u$ e $5\sigma_g$ in C_2N_2 : —, DF-LCAO-ST totale; - - - - DF-LCAO-ST parziale simmetria finale $\kappa\sigma$; - · - · - DF-LCAO-ST parziale simmetria finale $\kappa\pi$; — — — MS-X α [157]; - - - HF-FC [158].

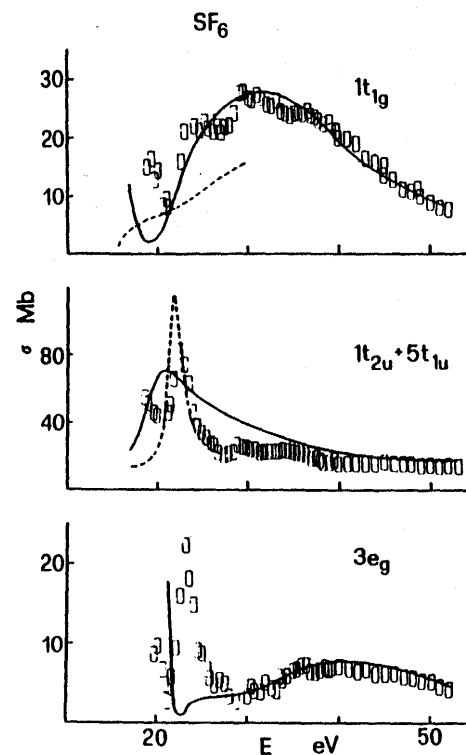


Figura 34: Profili di sezione d'urto di $1t_{1g}$, $1t_{2u}+5t_{1u}$ e $3e_g$ in SF_6 : —, DF-LCAO-ST; - - MS-X α [159]; □, exp. [160].

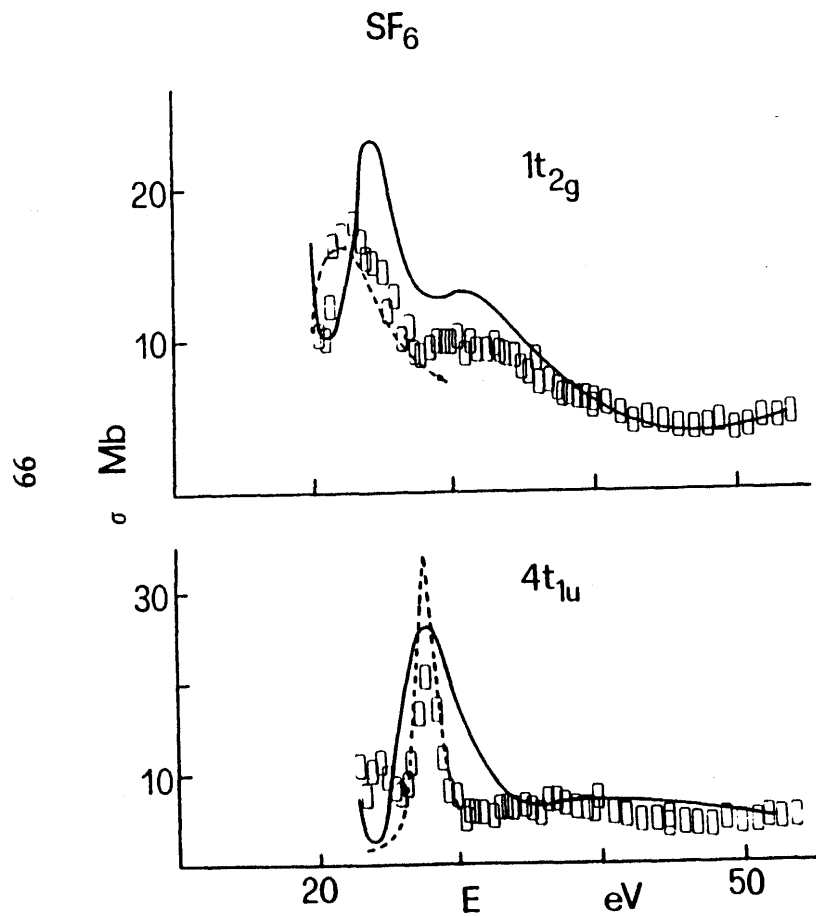


Figura 35: Profili di sezione d'urto di $1t_{2g}$ e $4t_{1u}$ in SF_6 : —, DF-LCAO-ST; ---, MS-X α [159]; \square , exp. [160].

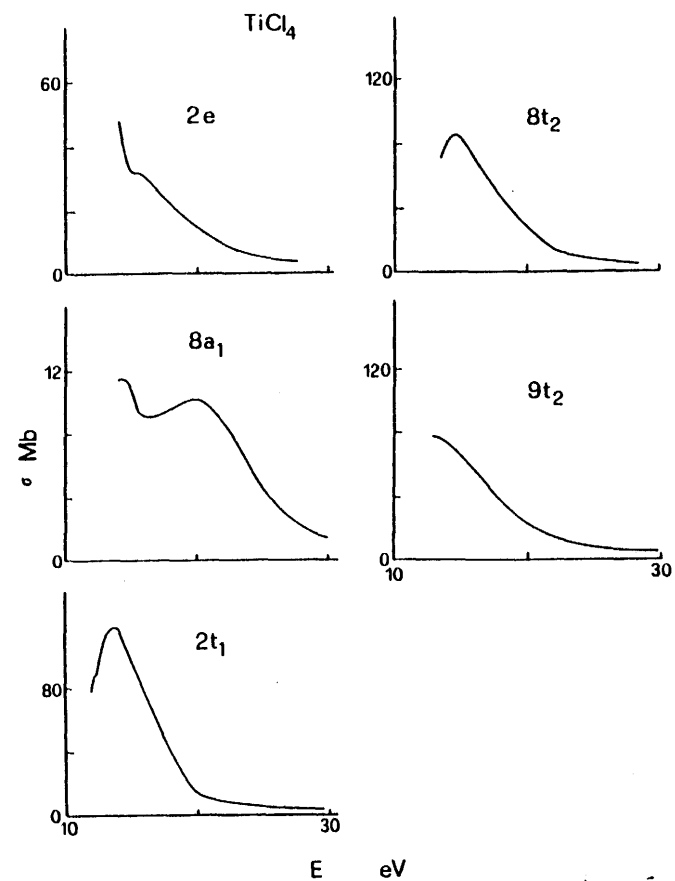


Figura 36: Profili di sezione d'urto relativi alle 5 ionizzazioni piu' esterne in $TiCl_4$: —, DF-LCAO-ST.

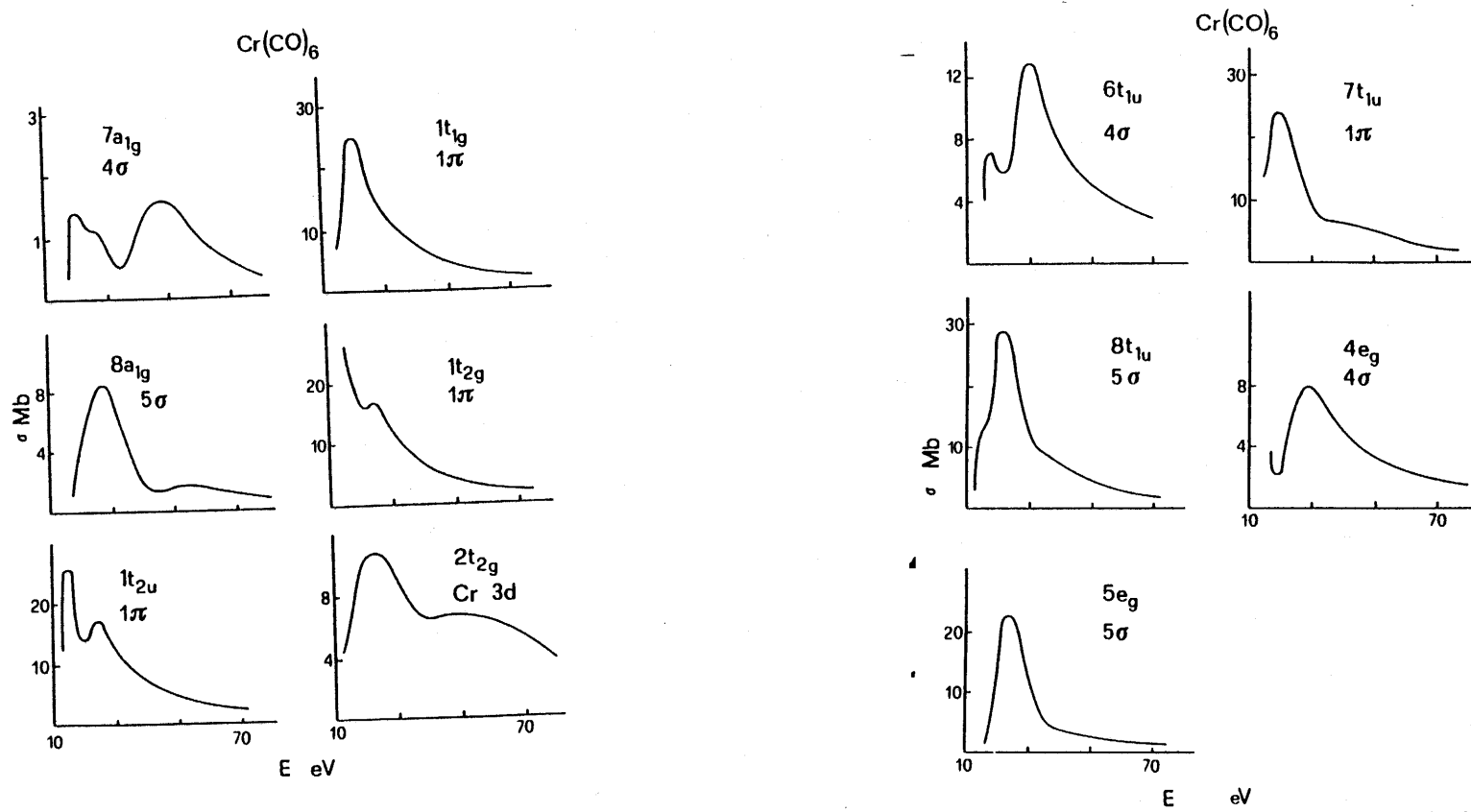


Figura 37: Profili di sezione d'urto relativi a varie ionizzazioni in $\text{Cr}(\text{CO})_6$:
 —, DF-LCAO-ST.

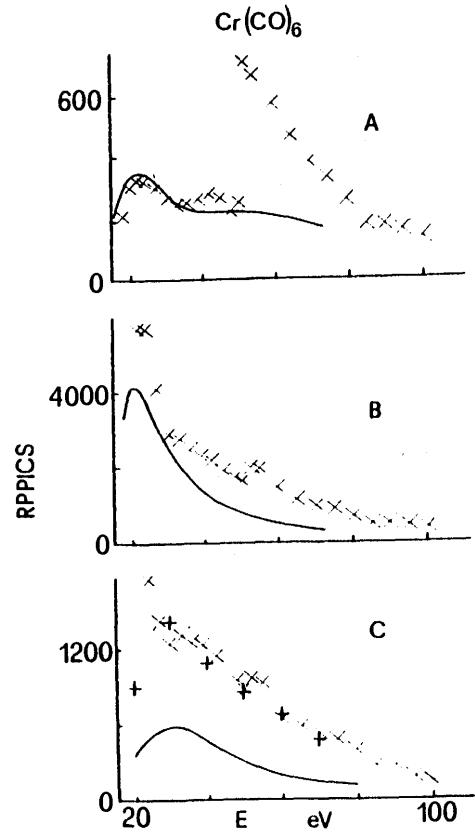


Figura 38: Profili di sezione d'urto parziali relative (RPPICS) delle bande A, B e C in $\text{Cr}(\text{CO})_6$: —, DF-LCAO-ST; X, exp. [162]; +, DF-LCAO-ST corretto per lo shake-up [163].

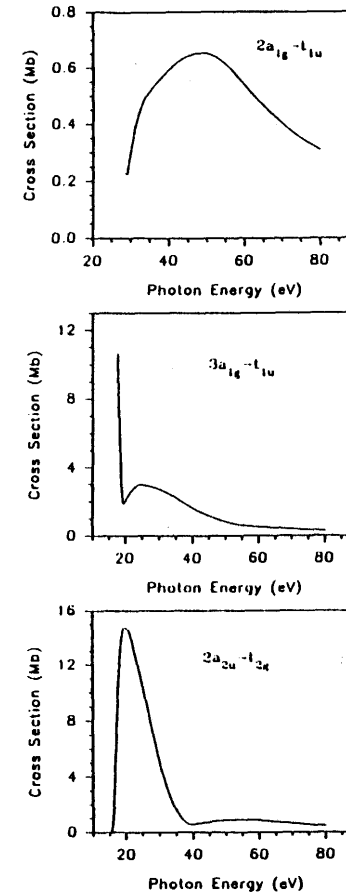


Figura 39: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) relativi a $2a_{1g}$, $3a_{1g}$ e $2a_{2u}$ nel cubano.

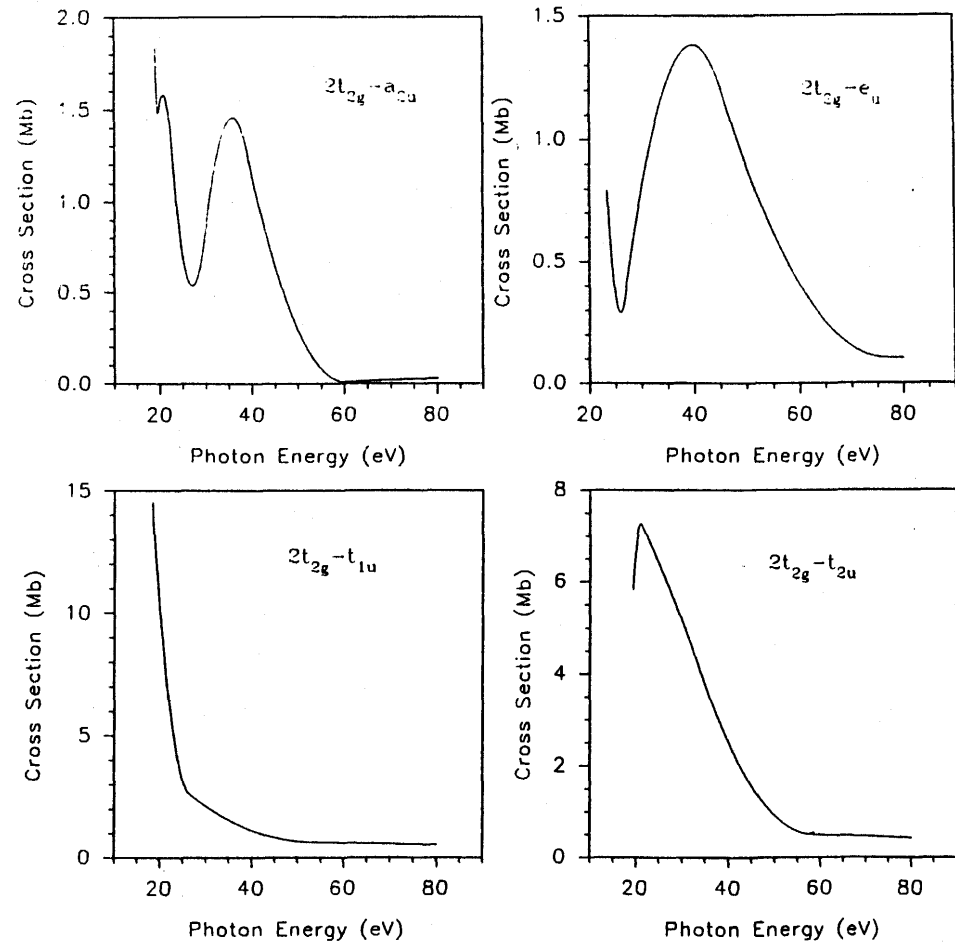
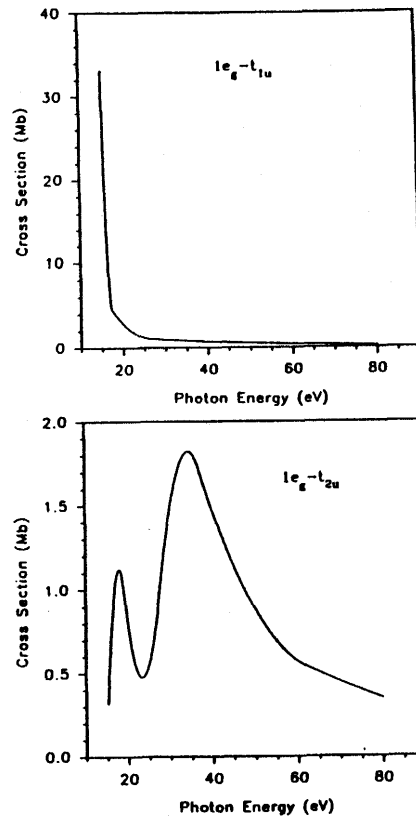


Figura 40: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) relativi a $1e_g$ nel cubano.

Figura 41: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) relativi a $2t_{2g}$ nel cubano.

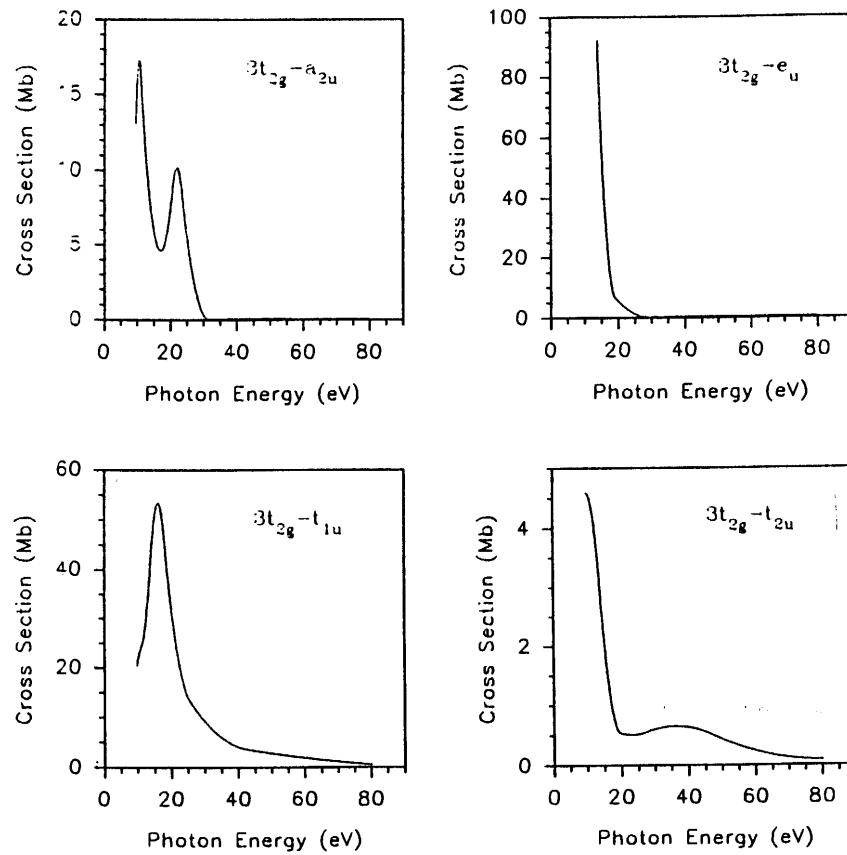


Figura 42: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) relativi a $3t_{2g}$ nel cubano.

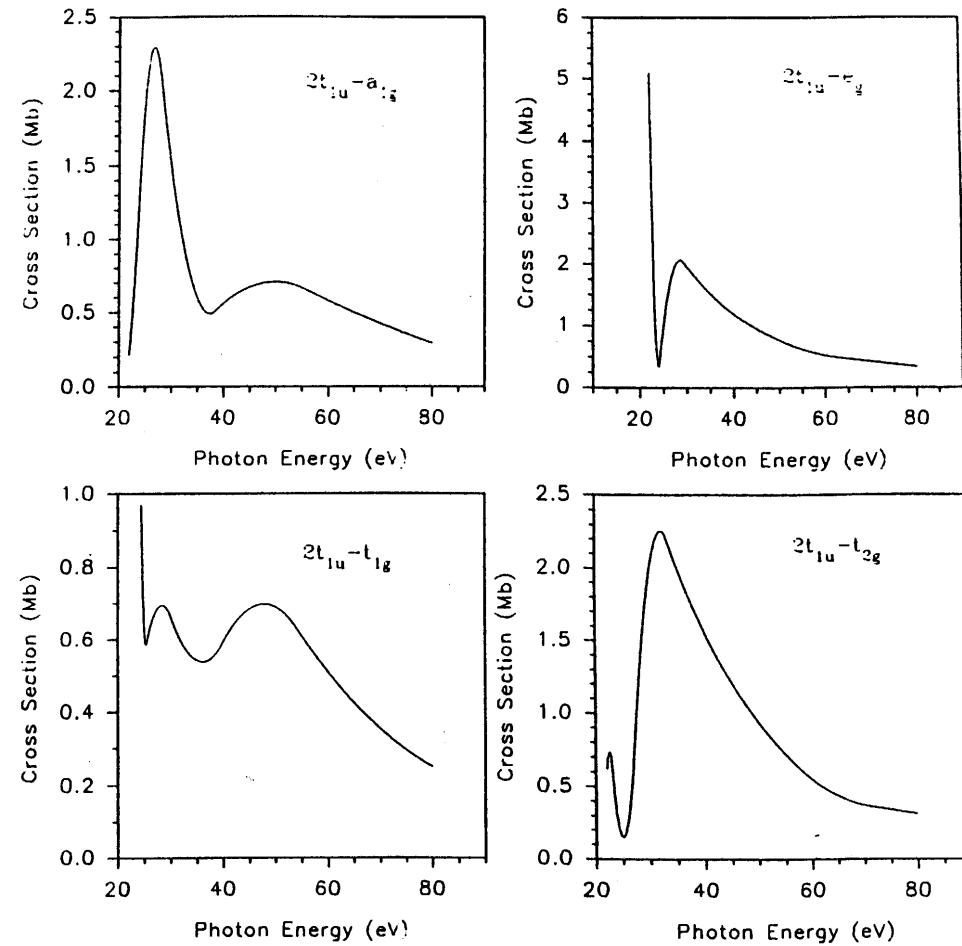


Figura 43: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) relativi a $2t_{1u}$ nel cubano.

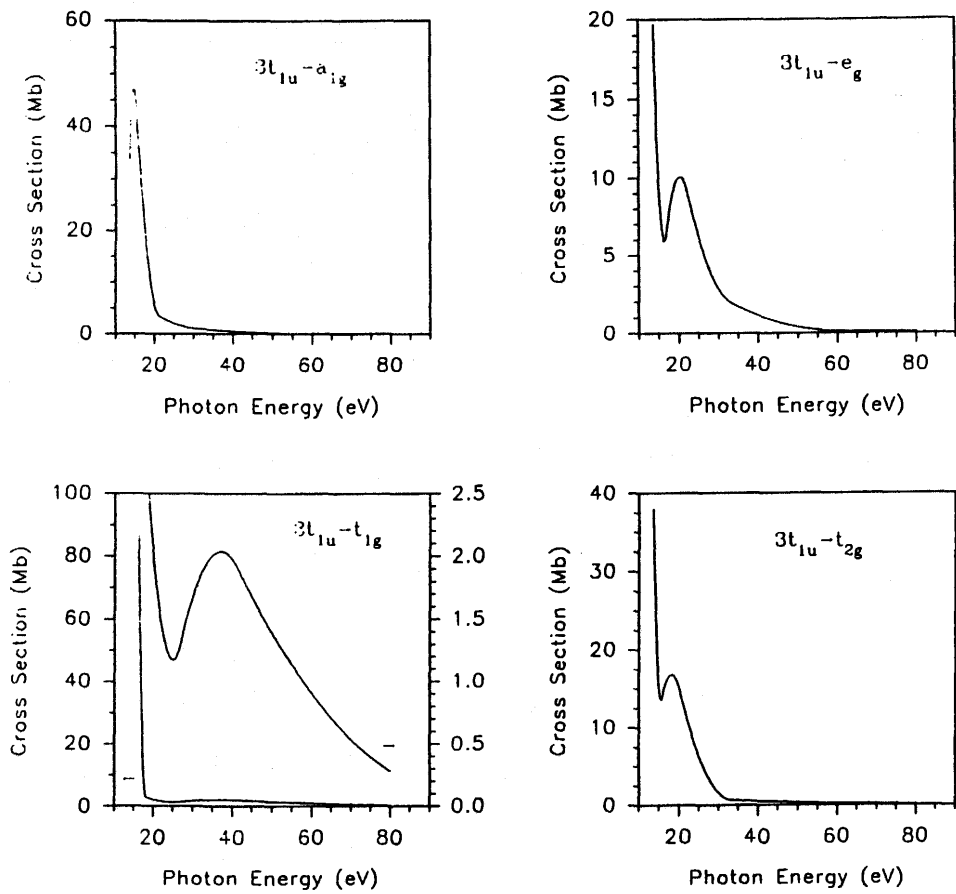


Figura 44: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) relativi a $3t_{1u}$ nel cubano.

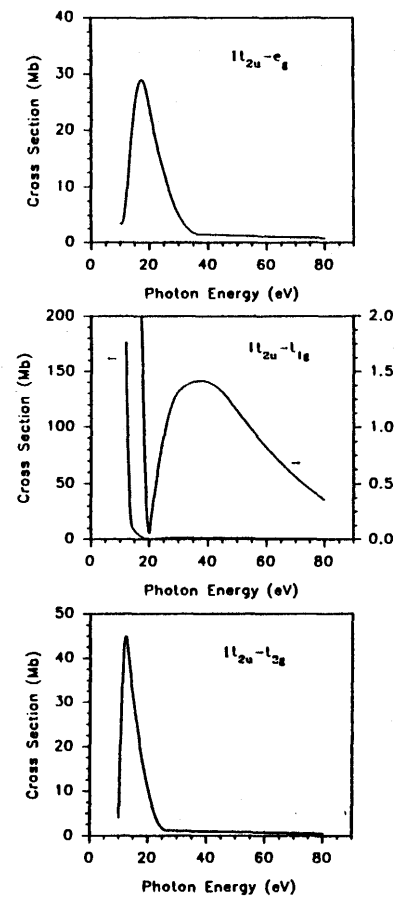


Figura 45: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) relativi a $1t_{2u}$ nel cubano.

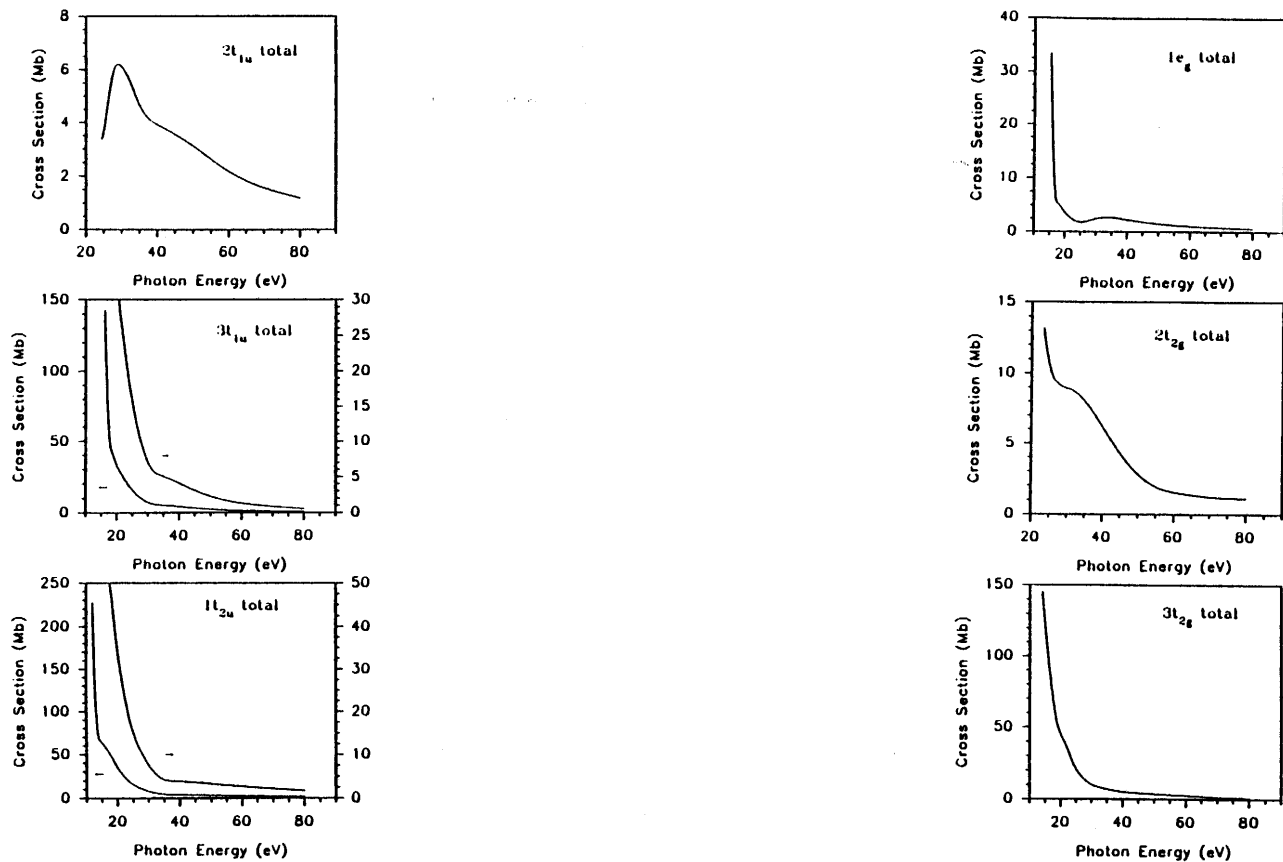


Figura 46: profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) su tutte le simmetrie finali di alcune ionizzazioni del cubano.

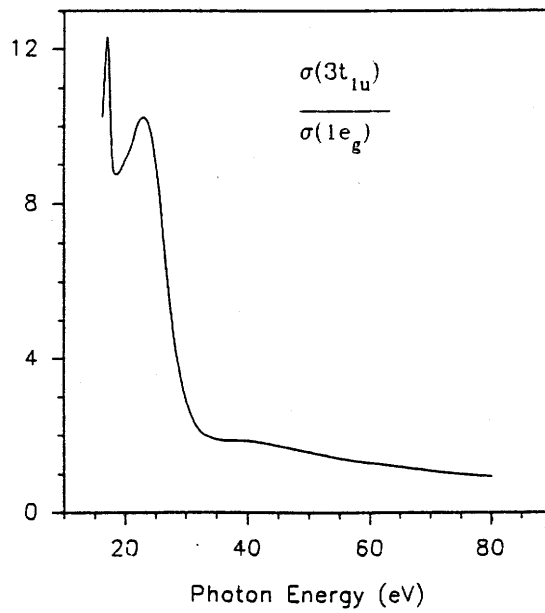
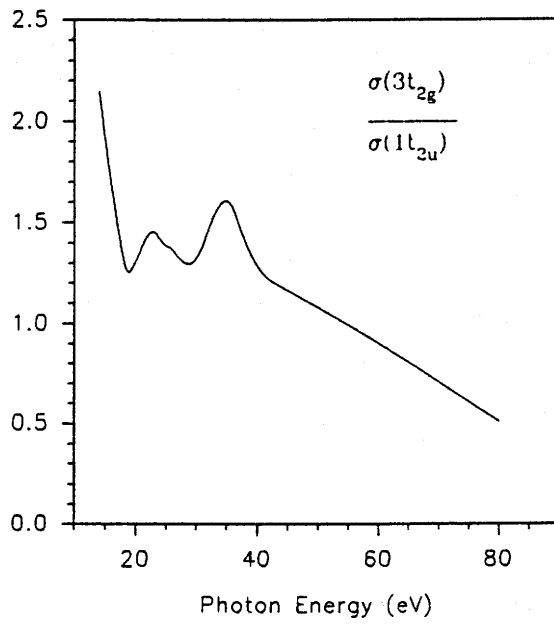


Figura 47: rapporti tra profili di sezione d'urto calcolati (DF-LCAO-ST) di alcune ionizzazioni del cubano.

7.3 CONCLUSIONI

I profili di sezioni d'urto molecolari sono stati ottenuti con il formalismo LDA, senza alcuna approssimazione del potenziale, con calcoli LCAO con basi STO molto estese e con la tecnica Stieltjes Imaging.

Il confronto con risultati accurati ottenuti con il trattamento del continuo per il neon giustifica pienamente la scelta della tecnica ST. Vari potenziali e funzionali di scambio e correlazione sono stati provati, infine e' stato scelto il potenziale V_{TS} (stato di transizione) con $X\alpha$ $\alpha=0.7$. I risultati sono in buon accordo con l'esperimento, decisamente migliori dei calcoli di tipo MS- $X\alpha$. Sono stati considerati anche sistemi molto estesi che hanno dimostrato addirittura una convergenza migliore nella tecnica ST senza un aumento drammatico dello sforzo computazionale e che quindi dovrebbero rappresentare il principale campo d'applicazione di questo approccio. Nel caso di $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sono stati ricavati ulteriori elementi che corroborano una precedente ipotesi [163] di shake-up dalla banda B a quella C.

Infine e' stata affrontata la problematica delle "giant-resonances" in una molecola ad alta simmetria (cubano) mediante un'analisi dei profili a singola simmetria finale. Le "giant-resonances" sono state effettivamente previste solo nelle ionizzazioni della valenza esterna ed una serie di informazioni teoriche, in linea di principio confrontabili con eventuali futuri dati sperimentali, sono state presentate.

8. CALCOLO DI RISONANZE DI AUTOIONIZZAZIONE NEI GAS NOBILI CON IL FORMALISMO TDLDA.

A volte nei profili di sezione d'urto sperimentali sono presenti strutture di autoionizzazione (ad esempio in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [162] e in C_2H_2 [25]) non trattabili a livello LDA. Quindi si e' deciso di adottare la versione superiore della teoria TDLDA sulle autoionizzazioni Rydberg nei gas nobili, come primo tentativo verso il trattamento di questi effetti anche a livello molecolare. In realta' calcoli TDLDA sui gas nobili sono noti gia' da parecchio tempo [22,23] ed hanno dimostrato che gli effetti di screening sono molto importanti, almeno in Ar ed in Kr, pero' le autoionizzazioni Rydberg non sono mai state trattate a causa dell'inaccuratezza dei potenziali di scambio e correlazione. Infatti, a parte il metodo SIC [39], solo recentemente e' apparso in letteratura il potenziale non-locale VLB [40] con il corretto comportamento asintotico coulombiano, condizione necessaria per l'esistenza degli stati Rydberg. Il codice FORTRAN utilizzato per i calcoli, e' stato sviluppato in base finita impiegando funzioni B-spline ed il metodo MSA, che dovrebbe essere adatto ad estensioni future su molecole. Particolari accorgimenti numerici hanno permesso di ottenere serie Rydberg particolarmente ricche. I parametri di Fano ottenuti da una regressione non lineare dei risultati su un'espressione analitica [73] sono in buon accordo con l'esperimento, quasi sempre molto migliori e computazionalmente molto piu' economici di quelli ab-initio.

8.1 DETTAGLI COMPUTAZIONALI

Gli algoritmi usati sono stati accuratamente descritti nell'apposita sezione 4.5.. L'unica cosa che rimane da definire in modo preciso e' la base di B-spline, determinata univocamente dalla griglia e dall'ordine. Il trattamento del continuo, per essere accurato, richiede che il passo della griglia (lineare) a grandi distanze sia sempre minore della lunghezza d'onda del fotoelettrone. Per realizzare questa condizione e per economizzare al massimo il calcolo, si e' deciso di usare due griglie distinte. La prima griglia con passo pari a 0.3 a.u. e

con $R_{\max}=30$ a.u. e' stata usata dalla soglia fino a 35 eV di energia del fotone, mentre ad energie superiori e' stata impiegata la seconda griglia con passo di 0.1 a.u. ed $R_{\max}=10$ a.u.. In ogni caso l'ordine delle spline e' stato tenuto fisso a 7.

8.2. RISULTATI E DISCUSSIONE

In figura 48 e' riportata la sezione d'urto totale del neon, calcolata a livello LDA e TDLDA, insieme ai dati sperimentali di Chan e collaboratori [170]. Il profilo LDA e' solo qualitativamente simile a quello sperimentale ed in corrispondenza della ionizzazione 2s si vede solamente un piccolo salto che non e' preceduto da alcuna struttura di autoionizzazione in quanto non prevedibile con questa teoria. La curva TDLDA invece e' molto piu' aderente ai dati sperimentali anche vicino alla soglia ed esibisce le strutture delle risonanze di autoionizzazione $2s \rightarrow np$.

Nella successiva figura 49 la curva corrisponde sempre al calcolo TDLDA, ma la scala e' stata ristretta al range di energia della serie Rydberg $1s^2 2s^1 2p^6 np^1$, si possono individuare quasi 20 risonanze.

Nella figura 50 viene riportato il confronto tra LDA e TDLDA del parametro di asimmetria β per la fotoionizzazione 2p del neon. Come si vede subito, la distribuzione angolare dei fotoelettroni non ne risente molto, se si esclude la presenza delle risonanze nel caso TDLDA, meglio visibili nella scala di figura 51.

Nella figura 52 i profili delle tre risonanze a piu' bassa energia $2s \rightarrow np$ del neon sono stati riportati insieme alla curva ottenuta per regressione non lineare (sezione 4.5.6.); l'accordo e' veramente eccellente, giustificando in pieno le scelte della particolare espressione analitica. I parametri corrispondenti sono organizzati in tabella 22, l'accordo con l'esperimento e' soddisfacente, in ogni caso migliore del calcolo multiconfigurazionale close-coupling di Luke [172] che, per la risonanza $2s \rightarrow 3p$ da' il seguente set di parametri: $\Gamma=17$ meV, $q=-0.6$ e $\rho^2=0.8$.

Tabella 22

Valori teorici e sperimentali dei parametri di Fano relativi alle tre autoionizzazioni $2s \rightarrow np$ piu' basse in energia nel neon.

parameter	2s→3p		2s→4p		2s→5p	
	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a
Γ (meV)	13.90	13(±2)	3.86	4.5(±1.5)	1.62	2(±1)
q	-3.69	-1.6(±0.2)	-3.95	-1.6(±0.3)	-4.05	-1.6(±0.5)
σ_0 (Mb)	8.18	8.6(±0.6)	7.98	8.0(±0.6)	7.91	8.2(±0.6)
E_R (eV)	46.253	45.546(±0.008)	47.397	47.121(±0.005)	47.814	47.692(±0.005)
a	-1.3·10 ⁻⁶	-	8.9·10 ⁻⁵	-	1.0·10 ⁻⁴	-
ρ^2	0.514	0.70(±0.07)	0.505	0.70(±0.07)	0.502	0.70(±0.14)
$\sum_i s_i^2$	1.3·10 ⁻⁹	-	7.4·10 ⁻⁸	-	4.6·10 ⁻⁷	-

a:[171].

La successiva figura 53 mostra le curve LDA e TDLDA della sezione d'urto totale dell'argon, insieme ai dati sperimentali di Chan e collaboratori [173]. Al contrario del neon, in questo caso gli effetti di screening provocano una forte ridistribuzione dell'intensita' come si vede confrontando la curva LDA con quella TDLDA; quest'ultima segue i dati sperimentali molto meglio, anche in prossimita' del minimo di Cooper (figura 54) e delle ionizzazioni piu' interne 2p e 2p (figura 55); una migliore descrizione delle risonanze di autoionizzazione si ha nella scala allargata di figura 56. Il parametro di asimmetria LDA e TDLDA di Ar 3p e' riportato in figura 57, diversamente da Ne 2p gli effetti di screening sono notevoli; la successiva figura 58 descrive meglio la serie Rydberg. Come nel caso del neon, le risonanze calcolate sono state confrontate con la curva di regressione (figura 59), esibendo anche in questo caso un accordo eccellente. I parametri ricavati sono stati organizzati in tabella 23, e confrontati con l'esperimento [174].

Tabella 23

Valori teorici e sperimentali dei parametri di Fano relativi alle cinque autoionizzazioni 3s np piu' basse in energia nell'argon.

parameter	3s→4p		3s→5p		3s→6p		3s→7p		3s→8p	
	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a
Γ (meV)	183.4	76(±5)	42.8	25(±7)	18.2	16(±7)	10.9	9(±7)	6.8	10(±10)
q	-0.164	-0.249 (±.003)	-0.107	-0.168 (±.005)	-0.086	-0.200 (±.005)	-0.068	-0.129 (±.006)	-0.064	-0.104 (±.003)
σ _{ij} (Mb)	30.95 (100%)	100%	27.66 (89%)	62(±1)%	26.47 (85%)	59(±1)%	25.88 (84%)	51(±1)%	25.52 (82%)	74(±2)%
E _R (eV)	26.846	26.606	28.115	27.993	28.532	28.506	28.751	28.757	28.878	28.898
a	4.4·10 ⁻³	-	-1.2·10 ⁻³	-	-3.2·10 ⁻⁴	-	-5.4·10 ⁻⁵	-	1.3·10 ⁻⁴	-
ρ ²	.9006	.890(±.005)	.8989	.873(±.007)	.8979	.526(±.007)	.8973	.453(±.008)	.8968	.38(±.01)
∑ _i v _i ²	6·10 ⁻⁴	-	4.5·10 ⁻⁴	-	9.5·10 ⁻³	-	3·10 ⁻⁴	-	8.3·10 ⁻⁶	-

a:[174].

Anche qui l'accordo e' soddisfacente, in ogni caso migliore del calcolo RPA [175] e MMCDF (Multichannel Multiconfigurational Dirac-Fock) [174].

Le successive figure 60-65 si riferiscono al Krypton, il quale mostra un comportamento abbastanza simile all'argon, anche se in questo caso ci possono essere effetti relativistici che complicano il confronto con l'esperimento. Nella tabella 24 i parametri delle risonanze calcolati sono confrontati con quelli sperimentali.

Tabella 24

Valori teorici e sperimentali dei parametri di Fano relativi alle tre autoionizzazioni 4s np piu' basse in energia nel krypton.

parameter	4s→5p		4s→6p		4s→7p	
	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a	TDLDA	EXP ^a
Γ (meV)	130.4	22.8(±8)	27.8	13.2(±5)	11.6	7.8(±6)
q	.130	-0.514	0.137	-0.27	.140	.11
σ ₀ (Mb)	27.75	27.9	24.77	25.3	23.8	24
E _R (eV)	25.198	24.992	26.446	26.308	26.851	26.794
a	-6.1·10 ⁻³	-	-1.7·10 ⁻³	-	-9.6·10 ⁻⁴	-
ρ ²	.884	.778	.879	.817	.877	.62
∑ _i s _i ²	1.5·10 ⁻⁴	-	5.6·10 ⁻⁵	-	2·10 ⁻³	-

a:[176].

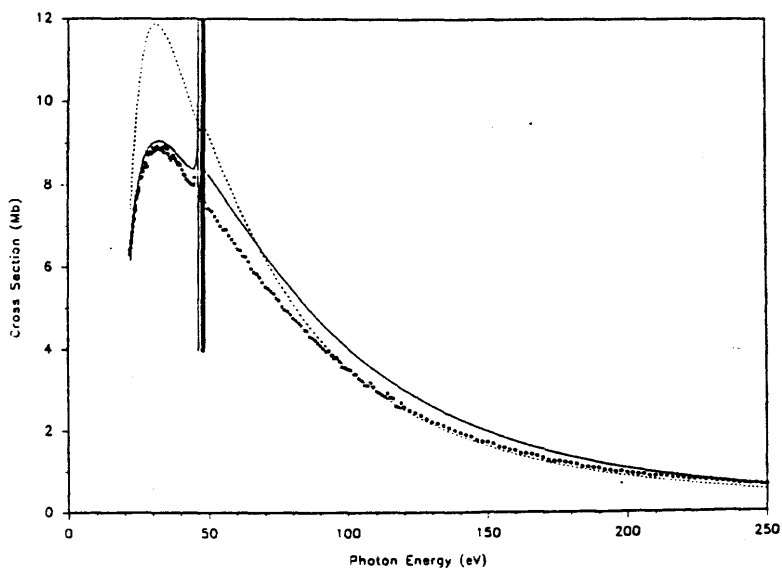


Figura 48: Profilo di sezione d'urto totale del neon. Linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA, cerchi: dati sperimentali [170].

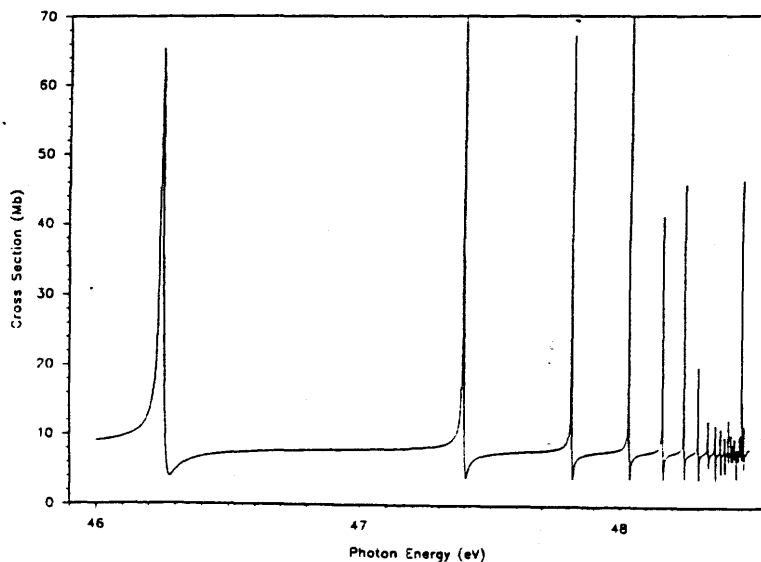


Figura 49: Profilo di sezione d'urto TDLDA totale del neon nel range di energia delle autoionizzazioni $2s \rightarrow np$.

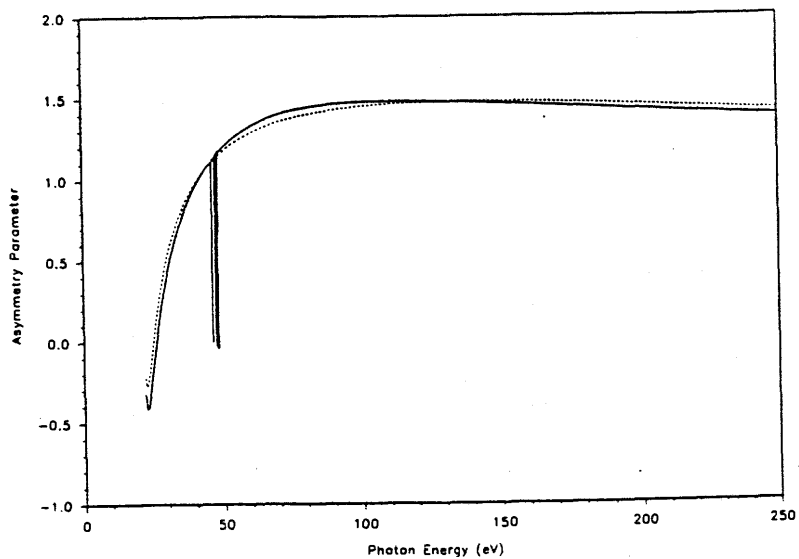


Figura 50: parametro di asimmetria teorico 2p del neon: linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA.

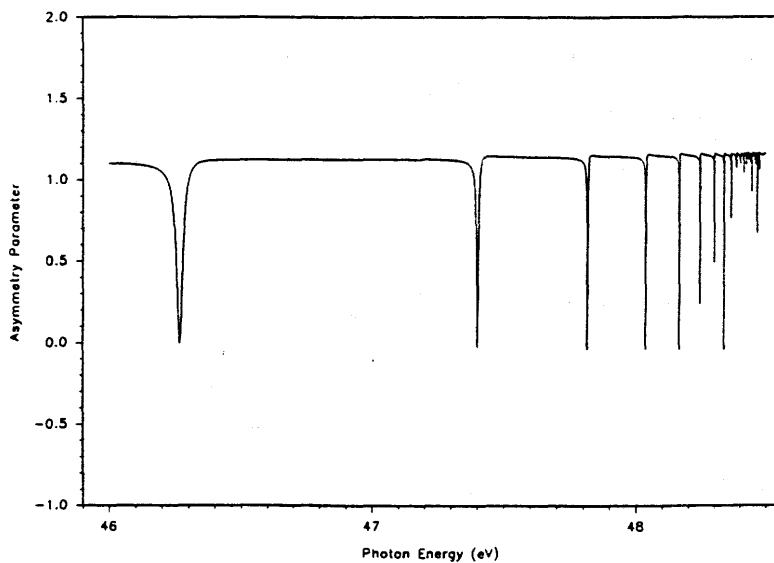


Figura 51: parametro di asimmetria teorico TDLDA 2p del neon nel range di energia delle autoionizzazioni $2s \rightarrow np$.

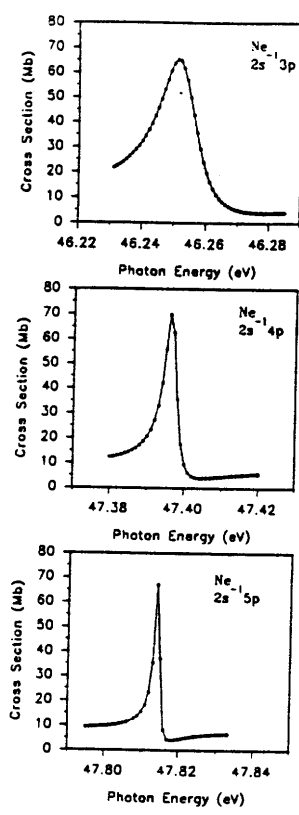


Figura 52: Valori TDLDA (cerchi) e funzione di fitting ai minimi quadrati (curva continua) relative alle tre autoionizzazioni $2s \rightarrow np$ piu' basse in energia nel neon.

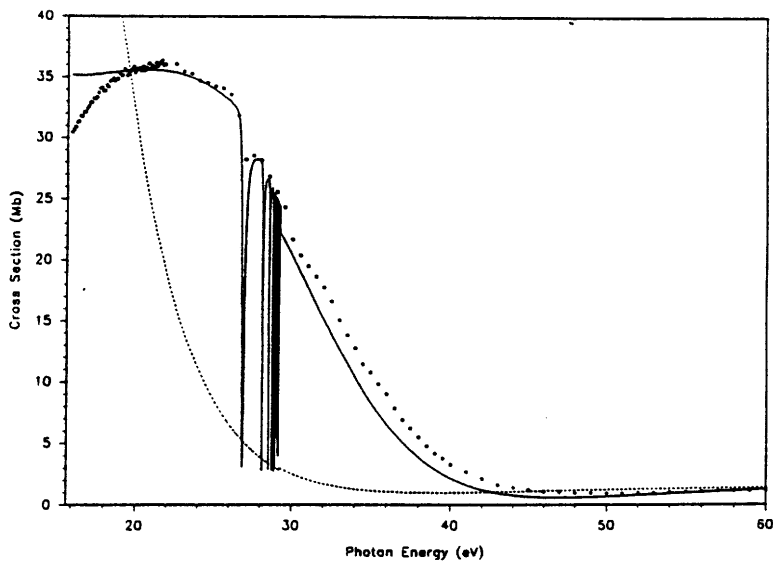


Figura 53: Profilo di sezione d'urto totale dell'argon. Linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA, cerchi: dati sperimentali [173].

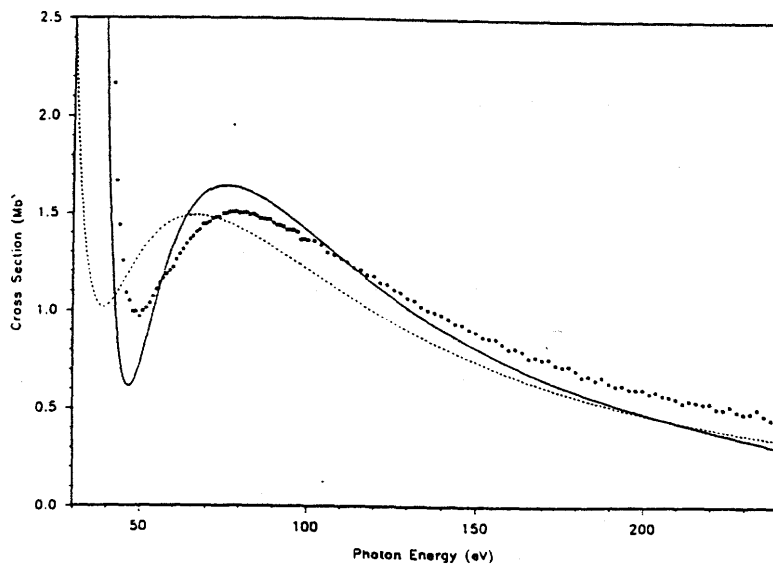


Figura 54: profilo di sezione d'urto totale dell'argon nella regione del minimo di Cooper. Linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA, cerchi: dati sperimentali [173].

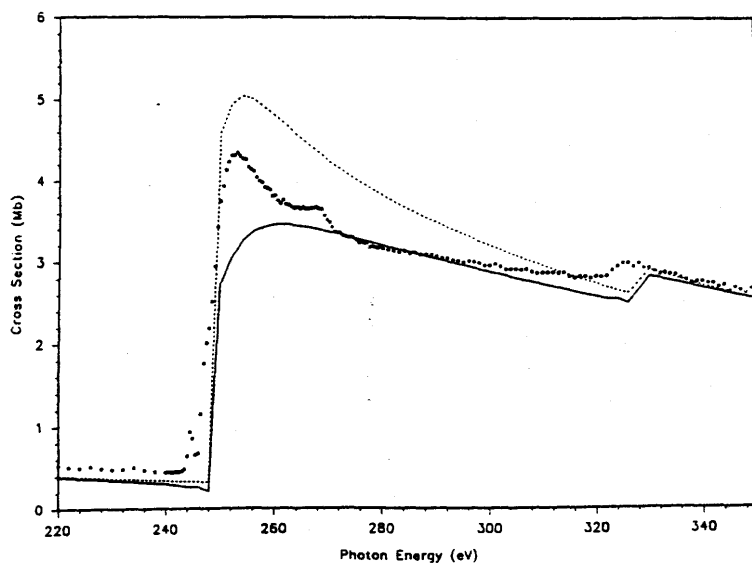


Figura 55: profilo di sezione d'urto totale dell'argon nella regione di energia delle ionizzazioni interne 2s e 2p. Linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA, cerchi: dati sperimentali [173].

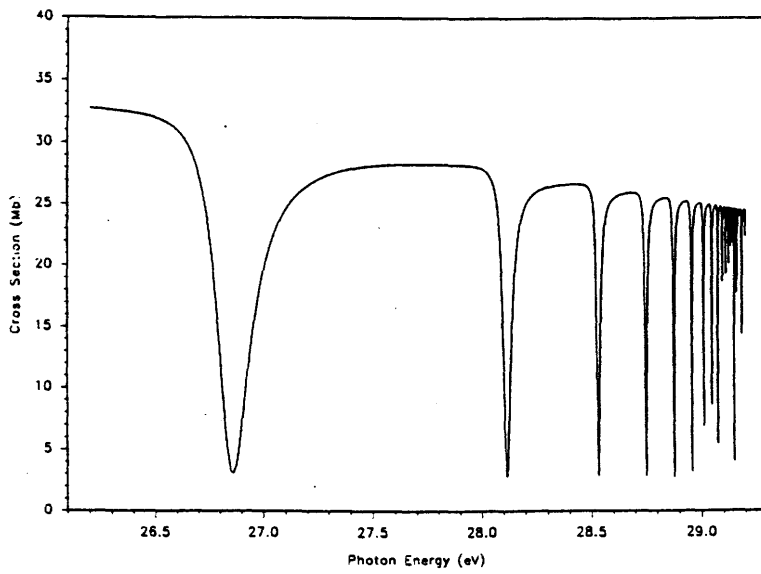


Figura 56: Profilo di sezione d'urto TDLDA totale dell'argon nel range di energia delle autoionizzazioni $3s \rightarrow np$.

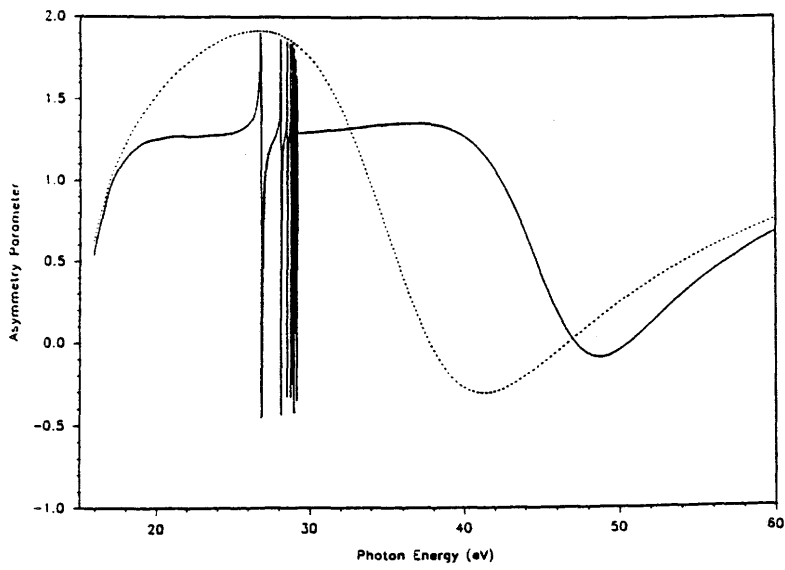


Figura 57: parametro di asimmetria teorico 3p dell'argon: linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA.

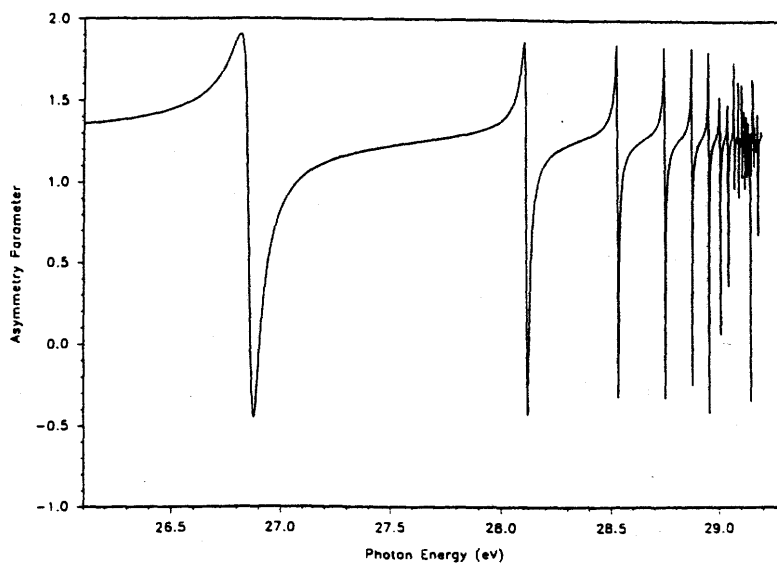


Figura 58: parametro di asimmetria teorico TDLDA 3p dell'argon nel range di energia delle autoionizzazioni 3s→np.

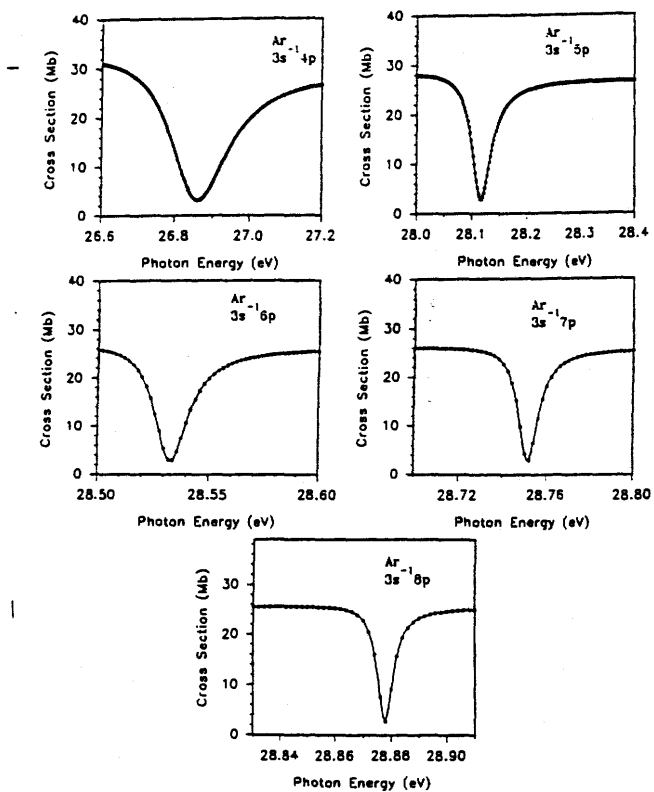


Figura 59: Valori TDLDA (cerchi) e funzione di fitting ai minimi quadrati (curva continua) relative alle cinque autoionizzazioni 3s→np piu' basse in energia nell'argon.

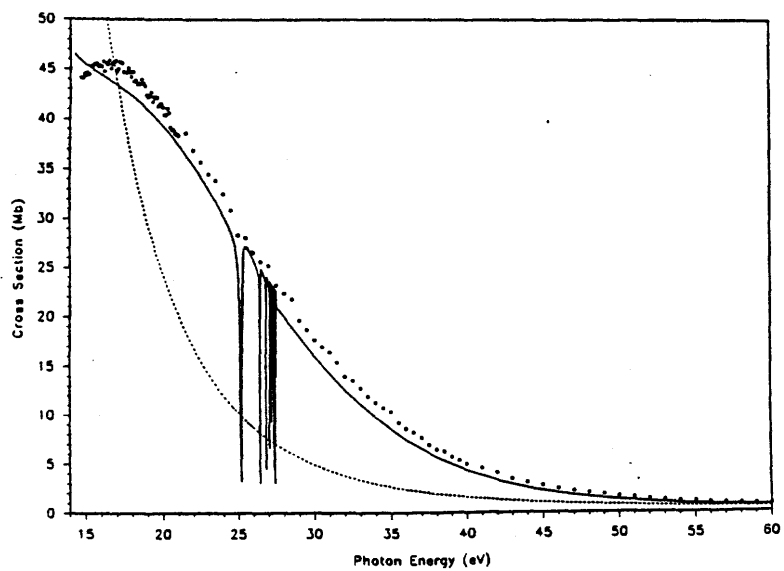


Figura 60: Profilo di sezione d'urto totale del krypton. Linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA, cerchi: dati sperimentali [173].

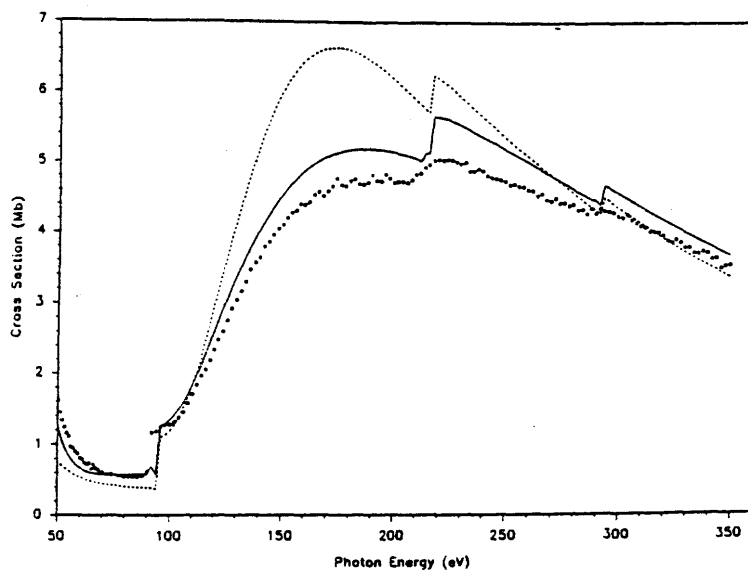


Figura 61: profilo di sezione d'urto totale del krypton nella regione di energia delle ionizzazioni interne 3d, 3p e 3s. Linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA, cerchi: dati sperimentali [173].

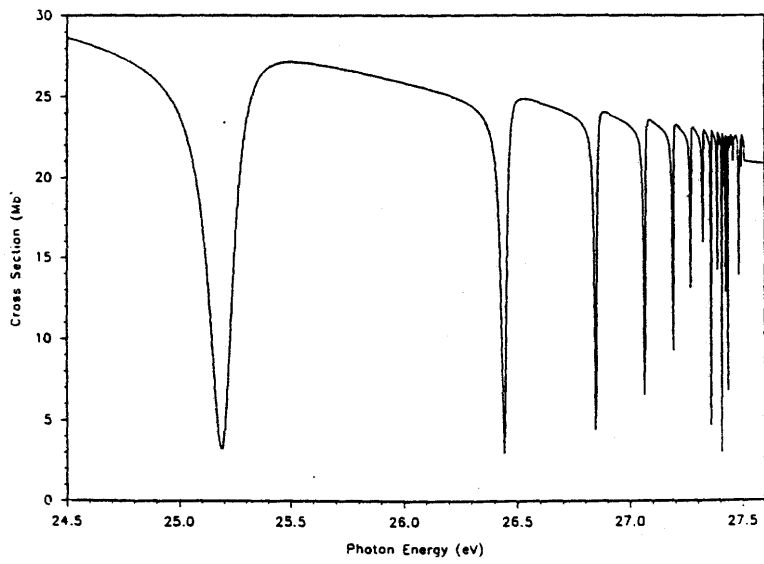


Figura 62: Profilo di sezione d'urto TDLDA totale del krypton nel range di energia delle autoionizzazioni $4s \rightarrow np$.

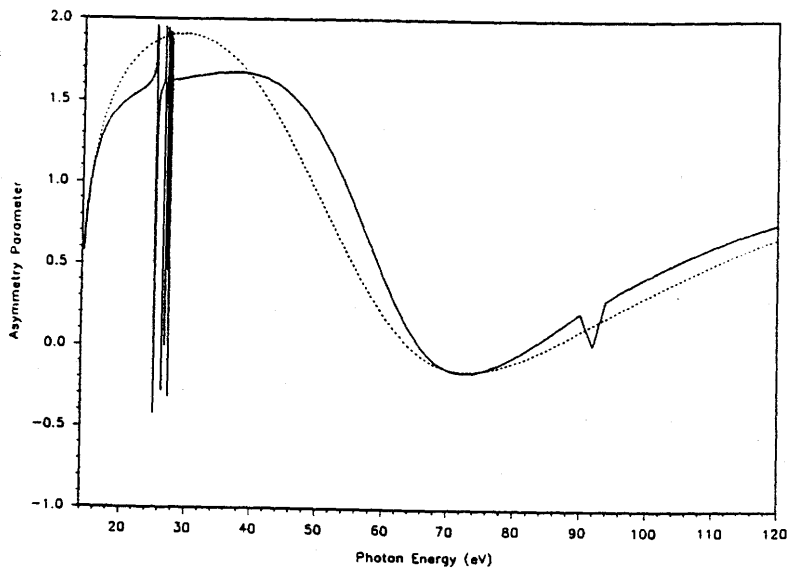


Figura 63: parametro di asimmetria teorico 4p del krypton: linea continua: TDLDA, linea tratteggiata: LDA.

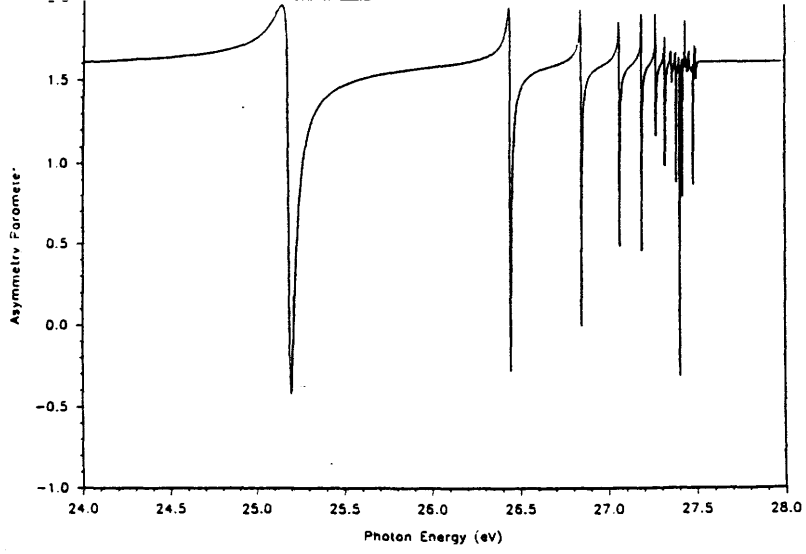


Figura 64: parametro di asimmetria teorico TDLDA 4p del krypton nel range di energia delle autoionizzazioni 3s→np.

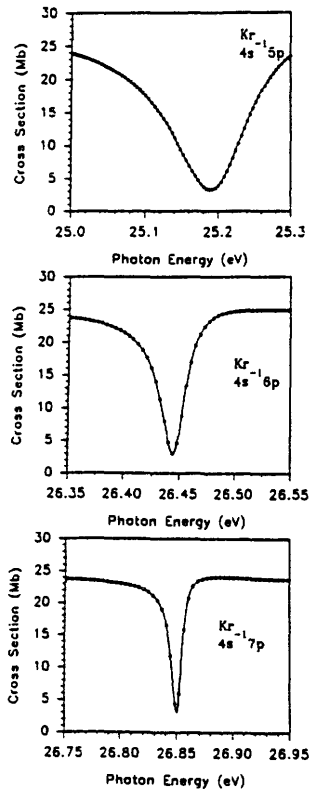


Figura 65: Valori TDLDA (cerchi) e funzione di fitting ai minimi quadrati (curva continua) relative alle tre autoionizzazioni 4s→np piu' basse in energia nel krypton.

8.3. CONCLUSIONI

L'impiego del recente potenziale VLB [40] con corretto comportamento asintotico ha permesso il calcolo accurato con il formalismo TDLDA delle risonanze delle autoionizzazioni Rydbreg nei gas nobili. Il metodo perturbativo in base finita si e' dimostrato efficiente, e dovrebbe essere facilmente estendibile al caso molecolare.

Sono state osservate alcune discrepanze, che dovrebbero essere attribuite a delle deficienze nel potenziale di scambio e correlazione. Cio' suggerisce che questi calcoli TDLDA potrebbero rappresentare una sorta di "test dinamico" sui potenziali, in grado di valutarne pregi e difetti e forse dare indicazioni per un loro eventuale miglioramento. Questo lavoro rappresenta il primo tentativo di descrizione di queste risonanze a livello DFT, e si e' dimostrato computazionalmente piu' economico e piu' accurato di altri approcci ab-initio.

9. IMPOSTAZIONE MONOCENTRICA DEL PROBLEMA MOLECOLARE.

Il procedimento piu' diretto per affrontare il problema del continuo a livello molecolare consiste nell'espansione monocentrica. Cio' corrisponde a sviluppare le soluzioni per mezzo di elementi di base separati in una parte radiale ed una angolare intorno ad un unico centro (di solito il centro di massa del sistema). Il problema molecolare monocentrico monoelettronico e' gia' stato affrontato e risolto in passato con il medesimo approccio in base B-spline [177], per cui, nell'ambito della presente tesi, si e' deciso di generalizzare il caso monoelettronico (di cui si disponevano i programmi) al caso polielettronico con il metodo LDA; in pratica cio' si traduce nell'aggiungere nell'hamiltoniano del sistema il termine di Hartree e quello di scambio e correlazione. Questi ultimi vengono ricavati da un precedente calcolo LCAO-SCF che fornisce la densita' elettronica (come descritto nella sezione 4.1.): gli integrali sulle armoniche sferiche della densita' e della sua radice cubica danno rispettivamente l'espansione monocentrica della densita' e del potenziale di scambio e correlazione $X\alpha$. Un'ulteriore integrazione radiale dei termini di sviluppo della densita' fornisce il potenziale di Hartree. A questo punto si dispone dei termini di interazione interelettronica gia' sviluppati intorno al centro unico, che verranno aggiunti ai precedenti termini dell'hamiltoniano monoelettronico (energia cinetica ed attrazione nucleare). Il passaggio piu' delicato di tutta la procedura ora esposta consiste nell'integrazione numerica della densita' sulle armoniche sferiche: a tal fine e' stato sviluppato un metodo di tipo Gauss-Legendre su una ripartizione della superficie sferica in regioni tali da far corrispondere un nodo ad ogni atomo fuori centro, in modo da integrare accuratamente le cuspidi sui nuclei. I risultati ottenuti per gli stati legati di simmetria σ_g di N_2 sono riassunti nella seguente tabella 25: l'espansione monocentrica e' stata troncata ad $L=40$ (momento angolare) e si e' impiegata una griglia lineare di 100 intervalli fino a 10.34 a.u. con B-spline di ordine 10 e il potenziale $X\alpha$ con $\alpha=0.7$.

Tabella 25

Autovalori KS del monocentrico ed LCAO per la simmetria σ_g in N_2 .

orbitale	ϵ monocentrico (eV)	ϵ LCAO (eV)	diff. (eV)
$1\sigma_g$	-375.6	-382.4	6.8
$2\sigma_g$	-29.8	-30.0	0.2
$3\sigma_g$	-11.5	-11.4	0.1

Si osserva un ottimo accordo con i dati LCAO, con la prevedibile eccezione dello stato di core che, a causa della sua forte localizzazione, richiede momenti angolari ancora piu' alti per una migliore descrizione. Comunque in letteratura [25] e' riportato un calcolo monocentrico sempre su N_2 con discrepanze di ben 38.2 eV sul core, i cui risultati di sezione d'urto sono d'altra parte convergenti. Infine nella successive figura 66-68 sono riportate le sezioni d'urto σ_g di N_2 , ottenuta con il calcolo monocentrico precedentemente descritto. Anche in questo caso il risultato e' consistente con quello riportato in ref. [25].

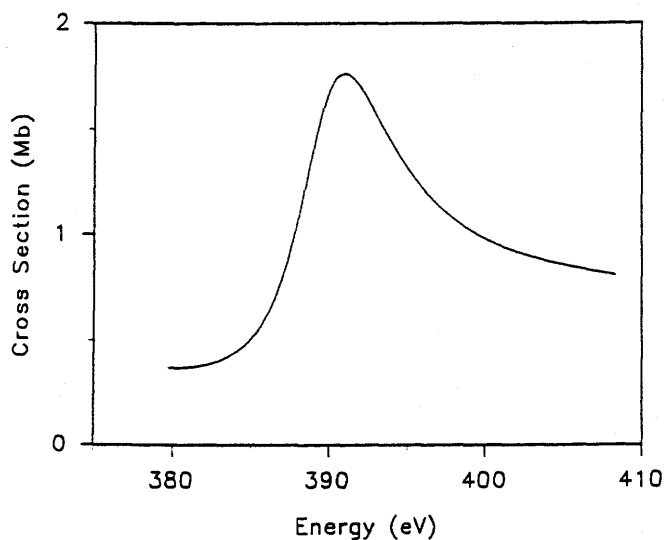


Figura 66: profilo di sezione d'urto $1\sigma_g$ di N_2 ottenuto con l'approccio monocentrico.

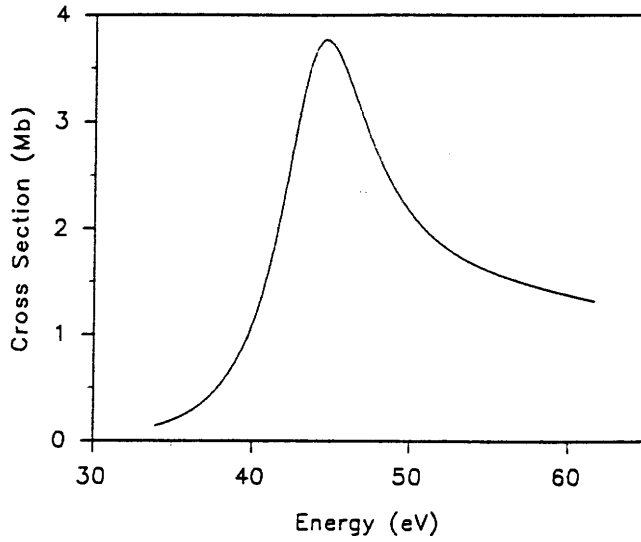


Figura 67: profilo di sezione d'urto $2\sigma_g$ di N_2 ottenuto con l'approccio monocentrico.

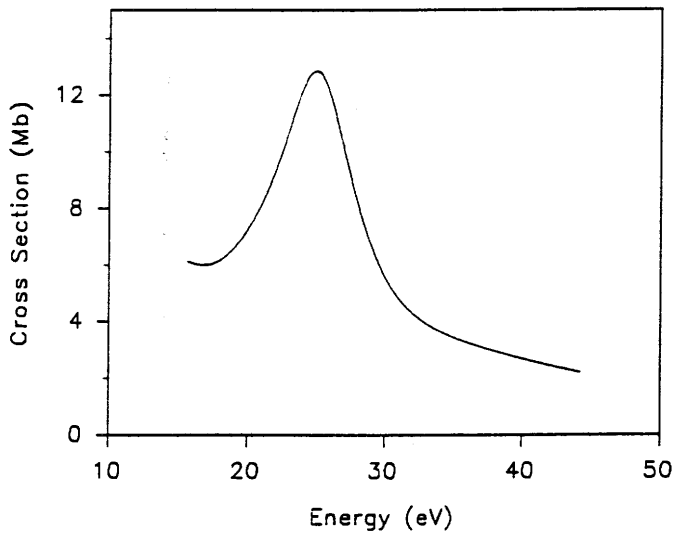


Figura 68: profilo di sezione d'urto $3\sigma_g$ di N_2 ottenuto con l'approccio monocentrico.

10. CONCLUSIONI ESSENZIALI DELLA TESI.

In questa tesi di dottorato la teoria del funzionale densità è stata impiegata per ottenere informazioni su alcune spettroscopie elettroniche di fotoemissione e fotoassorbimento. Per trattare questi fenomeni è stato necessario descrivere stati elettronici eccitati, che non rientrano rigorosamente nel campo delle applicazioni tipiche della teoria DF, generalmente limitata allo stato fondamentale. I buoni risultati ottenuti, generalmente a livello pari a quelli di metodi ab-initio correlati, hanno permesso un'approfondita analisi su vari sistemi e rappresentano un solido punto di partenza per eventuali estensioni future. In particolare il metodo DFT si presta al trattamento di sistemi piuttosto estesi, in quanto computazionalmente più economico dei metodi tradizionali.

Oltre all'applicazione del metodo teorico a problematiche specifiche, nel corso di questa tesi sono stati affrontati anche aspetti numerici inerenti questa teoria. In particolare è stato sviluppato un programma TDLDA atomico in base finita di funzioni B-spline, basato sul formalismo perturbativo MSA e con un potenziale di scambio e correlazione a comportamento asintotico corretto. Ciò ha permesso lo studio di risonanze di autoionizzazione nei gas nobili, con risultati quasi sempre migliori degli altri metodi teorici finora utilizzati.

I calcoli sulle molecole, invece, sono stati affrontati con il tradizionale metodo LCAO, ed hanno fornito buoni risultati di potenziali di ionizzazione, di energie di eccitazione e di forze dell'oscillatore.

Le sezioni d'urto di fotoionizzazione di molecole sono state calcolate (a livello LDA) in base discreta con la tecnica di Stieltjes Imaging. Test preliminari hanno dimostrato la validità del metodo ed hanno permesso di individuare il potenziale che fornisce i risultati più vicini a quelli sperimentali. Questa tecnica, una volta messa a punto, è stata utilizzata su un'ampia serie di molecole, ed i risultati sono stati utili per discutere problemi di assegnamento o per studiare fenomeni particolari quali le "giant-resonances". Nel complesso si può affermare che grazie all'accuratezza dei risultati ottenuti ed all'affidabilità del metodo, la teoria DF può essere un importante supporto nei problemi di spettroscopia elettronica, specialmente per sistemi estesi dove altri metodi diventano proibitivi.

Per quanto riguarda le applicazioni ed estensioni future, il calcolo delle sezioni d'urto molecolari LDA potrebbe essere sensibilmente migliorato superando la tecnica Stieltjes Imaging con il trattamento completo del continuo, magari per gradi a partire da un approccio monocentrico per giungere infine ad uno di tipo LCAO. In questo modo si spianerebbe la strada al metodo TDLDA molecolare, che rappresenta un traguardo notevole in quanto in grado di trattare sistemi di notevole interesse chimico con uno strumento teorico che tenga conto di tutti gli effetti fisici rilevanti implicati nel processo di fotoionizzazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - P. Bagus, *Phys. Rev.*, 139 (1965) 619.
- [2] - A. Naves de Brito, N. Correia and S. Svensson, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 2965.
- [3] - H. Ågren, *Int. J. of Quantum Chem.*, 39 (1991) 455.
- [4] - M.F. Ruiz-Lopez, M. Loos, J. Goulon, M. Benfatto and C.R. Natoli, *Chem. Phys.*, 121 (1988) 419.
- [5] - P. Decleva, G. Fronzoni, A. Lisini and M. Stener, *Chem. Phys.*, 186 (1994) 1.
- [6] - M. Ohno and P. Decleva, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 8070.
- [7] - A. Lisini and P. Decleva, *Int. J. Quantum Chem.*, 55 (1995) 281.
- [8] - A. Barth and J. Schirmer, *J. Phys. B*, 18 (1985) 867.
- [9] - J. Schirmer, A. Barth and F. Tarantelli, *Chem. Phys.*, 122 (1988) 9.
- [10] - M. Nooijen and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 6735.
- [11] - F.A. Gianturco and A. Jain, *Phys. Rep.*, 143 (1986) 347.
- [12] - F.A. Gianturco, V. di Martino and A. Jain, *Nuovo Cimento*, 14D (1992) 411.
- [13] - B.I. Schneider and L.A. Collins, *Phys. Rev. A*, 24 (1981) 1264.
- [14] - K.H. Johnson, *Adv. Quantum. Chem.*, 7 (1973) 143.
- [15] - D. Dill and J. L. Dehmer in: *Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions*, T. Rescigno, V. McKoy and B. Schneider eds. (Plenum, New York 1979) p. 225.
- [16] - E.P. Wigner, *Phys. Rev.*, 70 (1946) 15.
- [17] - P.G. Burke, A. Hibbert and W.D. Robb, *J. Phys. B*, 4 (1971) 153.
- [18] - R.R. Lucchese, K. Tsububa and V. McKoy, *Phys. Rep.*, 131 (1986) 147.
- [19] - R. Moccia and P. Spizzo, *J. Phys. B*, 18 (1985) 3537.
- [20] - C. Froese Fischer and M. Idrees, *Comput. Phys.*, 3 (1989) 53.
- [21] - M. Brosolo, P. Decleva and A. Lisini, *Comp. Phys. Comm.*, 71 (1992) 207.
- [22] - A. Zangwill and P. Soven, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 1561.
- [23] - F. A. Parpia, W. R. Johnson and V. Radojevic, *Phys. Rev. A*, 29 (1984) 3173.
- [24] - A.S. Choe, B. Yoo and J. Lee, *J. Phys. B*, 26 (1993) 4099.

- [25] - Z.H. Levine and P. Soven, *Phys. Rev. A*, 29 (1984) 625.
- [26] - E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6 (1927) 602.
- [27] - R.G. Parr and W. Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York 1989.
- [28] - P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- [29] - R.O. Jones, in "Ab-initio Methods in Quantum Chemistry", K.P. Lawley ed., Wiley, New York 1987, p. 413.
- [30] - M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76 (1979) 6062.
- [31] - T.L. Gilbert, *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 2111.
- [32] - W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [33] - R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, London, Academic Press (1989).
- [34] - J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 385.
- [35] - E.J. Baerends, "Self Consistent Molecular Hartree-Fock- Slater Calculations", Ph.D. Thesis, Vrije Universiteit, Amsterdam (1975).
- [36] - K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 2466.
- [37] - S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [38] - R. Latter, *Phys. Rev.* 99 (1955) 510.
- [39] - J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 5048.
- [40] - R. van Leeuwen and E.J. Baerends, *Phys. Rev. A*, 49 (1994) 2421.
- [41] - J.P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8800.
- [42] - M. Petersilka and E.K.U. Gross, "6th International Conference on the Applications of the Density Functional Theory in Chemistry and Physics", Parigi, 29 agosto - 1 settembre 1995, atti del congresso.
- [43] - J.W.D. Connolly, H Siegbahn, U. Gelius and C. Nordling, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 4265.
- [44] - J.C. Slater: "The Self Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, New York (1974) McGraw Hill.
- [45] - J.F. Janak, *Phys. Rev. B*, 18 (1978) 7165.
- [46] - M. Stener, A. Lisini and P. Decleva, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.*, 69 (1994) 197.
- [47] - M. Stener, P. Decleva and A. Lisini, *Chem. Phys*, 191 (1995) 141.
- [48] - T. Ziegler, A. Rauk and E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acta*, 43 (1977) 261.

- [49] - A. Görling and N. Rösch, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 5563.
- [50] - P. W. Langhoff, in: *Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions*, T. Rescigno, V. McKoy and B. Schneider eds. (Plenum, New York 1979) p. 183;
- [51] - P. W. Langhoff, in: *Methods in Computational Molecular Physics*, G. H. F. Diercksen and S. Wilson eds. (Reidel, Dordrecht 1984) p. 299.
- [52] - A.L. Fetter and J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Body Systems*, (Mc. Grow-Hill, New York 1971), Sec. 13.
- [53] - M.J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. A*, 21 (1980) 12.
- [54] - G. D. Mahan, *Phys. Rev. A*, 22 (1980) 1780.
- [55] - K.R. Subbaswamy and G.D. Mahan, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 3317.
- [56] - G. Senatore and K.R. Subbaswamy, *Phys. Rev. A*, 34 (1986) 3619.
- [57] - E. Runge and E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 52 (1984) 997.
- [58] - G. Senatore and K.R. Subbaswamy, *Phys. Rev. A*, 35 (1987) 2240.
- [59] - A.F. Starace, *Theory of Atomic Photoionization*, in: *Handbuch der Physik*, S. Flügge ed., Vol. 31, page 1, Springer-Verlag, Berlin 1982.
- [60] - G.D. Mahan and K.R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability*, Plenum Press, New York 1990.
- [61] - G. te Velde and E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* 99 (1992),84.
- [62] - T. Ziegler and A. Rauk, *Theoret. Chim. Acta*, 46 (1977) 1.
- [63] - E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [64] - E. J. Baerends and P. Ros, *Int. J. of Quantum Chem.: Quantum Chemistry Symposium*, 12 (1978) 169.
- [65] - L. E. Machado, E. P. Leal, G. Csanak, B. V. McKoy and P. W. Langhoff, *J. Electron Spectry.* 25 (1982) 1.
- [66] - C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*, Springer, New York, 1978.
- [67] - M. Stener, P. Decleva and A. Lisini, *J. Phys. B*, 000 (1996) 000.
- [68] - M. Abramowitz and I. A. Segun, *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications Inc., New York 1968.
- [69] - A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Volume 1, Chapter 11, Section 11, pagina 428, North Holland, Amsterdam 1961.
- [70] - E.K.U. Gross and W. Kohn, *Adv. in Quantum Chem.*, 21 (1990) 255.
- [71] - H. Hsu, E.R. Davidson and R.M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 609.
- [72] - A. Zangwill and D.A. Liberman, *Comp. Phys. Comm.*, 32 (1984) 63.

- [73] - U. Fano and J.W. Cooper, *Phys. Rev.*, 137 (1965) A1364.
- [74] - D. Nordfors and H. Ågren, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 56 (1991) 1.
- [75] - M. Raynaud, J. Riga, C. Reynaud and Y. Ellinger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 53 (1991) 251.
- [76] - R.J. Meier, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 181 (1988) 81.
- [77] - R.J. Meier and A.P. Pijpers, *Theor. Chim. Acta* 75 (1989) 261.
- [78] - R.J. Meier and A.P. Pijpers, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* 50 (1990) 129.
- [79] - H. Antonsson, A. Nilsson, N. Mårtensson, I. Panas and P.E.M. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 54 / 55 (1990) 601.
- [80] - W.F. Egelhoff Jr., *Crit. Rev. Solid State and Mat. Sci.*, 16 (1990) 213.
- [81] - A. Nilsson, H. Antonsson, A. Sandell and N. Mårtensson, *Springer Series in Surface Science, Vol. 24, The Structure of Surfaces III* (Springer Verlag, Berlin, 1991) p. 467 (Geometrical Structure of Molecular Adsorbates from Core Level Binding Energies).
- [82] - S. Russ and M. Grodzicki, *Phys. Scr.*, 42 (1990) 58.
- [83] - E.J. Baerends and P. Ros, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 7 (1975) 69.
- [84] - L. Pedocchi, N. Russo and D.R. Salahub, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 12992.
- [85] - J.G. Snijders, P. Vernooijs and E.J. Baerends, *Atom. Data Nucl. Data Tables*, 26 (1982) 483; P. Vernooijs, J.G. Snijders and E.J. Baerends: "Slater Type Basis Functions for the whole Periodic System", Internal Report, Vrije Universiteit, Amsterdam (1981).
- [86] - M. Sekiya and H. Tatewaki, *Theor. Chim. Acta*, 71 (1987) 149.
- [87] - H. Stoll, C.M.E. Pavlidou and H. Preuss, *Theoret. Chim. Acta*, 49 (1978) 143.
- [88] - W.L. Jolly, K.D. Bomben and C.J. Eyermann, *Atom. Data Nucl. Data Tables*, 31 (1984) 433.
- [89] - J. Shirmer, G. Angonoa, S. Svensson, D. Nordfors and U. Gelius, *J. Phys. B*, 20 (1987) 6031.
- [90] - A. Naves de Brito, S. Svensson, M.P. Keane, H. Ågren and N. Correia, *Europhys. Lett.*, 20 (1992) 205.

- [91] - L.J. Saethre, M.R.F. Siggel and T.D. Thomas, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 49 (1989) 119.
- [92] - S.R. Smith and T.D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5459.
- [93] - H.W. Chen, W.L. Jolly and S.F. Xiang, I.S. Butler and J. Sedman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 24 (1981) 121.
- [94] - P.J. Hay, T.H. Dunning Jr. and W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, 62 (1975) 3912.
- [95] - F. Kinomura, T. Tamura, I. Watanabe, Y. Yokoyama and S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 3544.
- [96] - E. Rühl and A.P. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2614.
- [97] - G. Cooper, K.H. Sze and C.E. Brion, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5051.
- [98] - A.P. Hitchcock, A.T. Wen and E. Rühl, *Chem. Phys.*, 147 (1990) 51.
- [99] - A.T. Wen and A.P. Hitchcock, *Organometallics*, 11 (1992) 2559.
- [100]- P. Decleva, G. Fronzoni and A. Lisini, *Chem. Phys.*, 168 (1992) 51.
- [101]- G. Fronzoni, P. Decleva, A. Lisini and M. Ohno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 62 (1993) 245.
- [102]- J. Stöhr and R. Jaeger, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 4111.
- [103]- Ph. Avouris, P.S. Bagus and A.R. Rossi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3 (1985) 1484.
- [104]- R. McLaren, S.A.C. Clark, I. Ishii and A.P. Hitchcock, *Phys. Rev. A*, 36 (1987) 1683.
- [105]- S. Huzinaga,
J. Chem. Phys., 42 (1965) 1293.
- [106]- T.H. Dunning Jr. and P.J. Hey, in: *Modern Theoretical Chemistry*, H.F. Schaefer III ed., (Plenum, New York 1977) p. 1.
- [107]- A. Lisini and P. Decleva, *Chem. Phys.*, 168 (1992) 1.
- [108]- A. Lisini, P. Decleva and G. Fronzoni, *Chem. Phys.*, 171 (1993) 159.
- [109]- A. Lisini, M. Brosolo and P. Decleva, *Chem. Phys. Lett.*, 209 (1993) 135.
- [110]- A. Lisini and P. Decleva, *J. Phys. B*, 27 (1994) 1325.
- [111]- I. Kojima, A.K. Srivastava, E. Miyazaki and H. Adachi, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 4455.
- [112]- R.B. Kay, Ph. E. van der Leeuw and M.J. van der Wiel, *J. Phys. B*, 10 (1977) 2513.

- [113]- M.B. Robin, I. Ishii, R. McLaren and A.P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 47 (1988) 53.
- [114]- L.H. Jones, R.S. McDowell and M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2349.
- [115]- L.H. Jones, R.S. McDowell, M. Goldblatt and B.I. Swansson, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 2050.
- [116]- L.H. Jones, R.S. McDowell and M. Goldblatt, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 2663.
- [117] - D.K. Ottesen, H.B. Gray, L.H. Jones and M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1051.
- [118]- M. Domke, C. Xue, A. Puschmann, T. Mandel, E. Hudson, D.A. Shirley and G. Kaindl, *Chem. Phys. Lett.*, 173 (1990) 122.
- [119]- A.P. Hitchcock and C.E. Brion, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 18 (1980) 1.
- [120]- A.P. Hitchcock and C.E. Brion, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 19 (1980) 231.
- [121]- F. Wuillermier and M.O. Krause, *Phys. Rev. A* 10 (1974) 242.
- [122]- B. Möbus, B. Magel, K.H. Schartner, B. Langer, U. Becker, M. Wildberger and H. Schmorauzer, *Phys. Rev. A* 47 (1993) 3888.
- [123]- J.A.R. Samson, *Adv. At. Mol. Phys.*, 2 (1966) 177.
- [124]- G.V. Marr and J.B. West, *At. Data Nucl. Data Tables* 18 (1976) 497.
- [125]- K. Codling, R.G. Houlgate, J.B. West and P.R. Woodruff, *J. Phys. B* 9 (1986) L 83.
- [126]- R.G. Houlgate, J.B. West, K. Codling and G.V. Marr, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 9 (1976) 205.
- [127]- J. W. Gallagher, C. E. Brion, J. A. R. Samson and P. W. Langhoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 9.
- [128]- M. Stener, A. Lisini and P. Decleva, *Int. J. Quantum Chem.* , 53 (1995) 229.
- [129]- M. Stener, P. Decleva and A. Lisini, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 74 (1995) 29.
- [130]- M. Stener, P. Decleva and A. Lisini, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 000 (1995) 000.
- [131]- I. Cacelli, V. Carravetta and R. Moccia, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 7038.

- [132]- L. E. Machado, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, M. Braunstein and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 2362.
- [133]- G. R. J. Williams and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Letters* 60 (1979) 201.
- [134]- I. Cacelli, V. Carravetta, R. Moccia and A. Rizzo, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 979.
- [135]- G. H. F. Diercksen and P. W. Langhoff, *Chem. Phys.* 112 (1987) 227.
- [136]- I. Cacelli, V. Carravetta and R. Moccia, *Chem. Phys.* 120 (1988) 51.
- [137]- M. Roche, D. R. Salahub and R. P. Messmer, *J. Electron Spectry.* 19 (1980) 273.
- [138]- I. Cacelli, R. Moccia and V. Carravetta, *J. Phys. B* 18 (1985) 1375.
- [139]- N. T. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 2992.
- [140]- M. R. Herman, G. H. F. Diercksen, B. W. Fatyga and P. W. Langhoff, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 18 (1984) 719.
- [141]- J. W. Davenport, *Phys. Rev. Letters* 36 (1976) 945.
- [142]- F. A. Grimm, T. A. Whitley, P. R. Keller and J. W. Taylor, *Chem. Phys.* 154 (1991) 303.
- [143]- L. E. Machado, E. P. Leal, G. Csanak, B. V. McKoy and P. W. Langhoff, *J. Electron Spectry.* 25 (1982) 1.
- [144]- R.E. Farren, J.A. Sheely and P.W. Langhoff, *Chem. Phys. Letters* 177 (1991) 307.
- [145]- T.A. Carlson, P. Gerard, M.O. Krause, F.A. Grimm and B.P. Pullen, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 6918.
- [146]- R. R. Lucchese and R. W. Zures, *Phys. Rev. A* 44 (1991) 291.
- [147]- A. Hamnett, W. Stoll and C. E. Brion, *J. Electron Spectry.* 8 (1976) 367.
- [148]- E. W. Plummer, T. Gustafsson, W. Goudat and D. E. Eastman, *Phys. Rev. A* 15 (1977) 2339.
- [149]- P. Morin, M. Y. Adam, I. Nenner, J. Delwiche, M. J. Hubin-Franskin and P. Lablanquie, *Nucl. Instr. and Methods* 208 (1983) 761.
- [150]- S. Krummacher, V. Schmidt and F. Wuilleumier, *J. Phys. B* 13 (1980) 3993.
- [151]- L. Veseth, *J. Phys. B* 27 (1994) 481.

- [152]- I. Wilhelmy, L. Ackermann, A. Gorling and N. Rosch, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 2808.
- [153]- R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4203.
- [154]- M. R. F. Siggel, J. B. West, M. A. Hayes, A. C. Parr, J. L. Dehmer and I Iga, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 1556.
- [155]- T. A. Carlson, P. R. Keller, J. W. Taylor, T. Whitley and F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 97.
- [156]- M. Braunstein and V. Mc Koy, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 224.
- [157]- J. Kreile, A. Schweig and W. Thiel, *Chem. Phys. Letters* 100 (1983) 351.
- [158]- D. L. Lynch, S. N. Dixit and V. Mc Koy, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5504.
- [159]- J. L. Dehmer, A. C. Parr, S. Wallace and D. Dill, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 3283.
- [160]- T. Gustafsson, *Phys. Rev. A* 18 (1978) 1481.
- [161]- B. M. Addison-Jones, K. H. Tan, B. W. Yates, J. N. Cutler and G. M. Bancroft, *J. Electron Spectry.* 48 (1989) 155.
- [162]- G. Cooper, J. C. Green, M. P. Payne, B. R. Dobson and I. H. Hillier, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3836.
- [163]- D. S. Rajoria, L. Kovnat, E. W. Plummer and W. R. Salaneck, *Chem. Phys. Letters* 49 (1977) 64.
- [164]- J.P. Connerade and M. Pantelouris, *J. Phys. B*, 17 (1984) L173.
- [165]- S.K. Srivastava, D.C. Cartwright, S. Trajmar, A. Chutjian and W.X. Williams, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 208.
- [166]- H. Basch, M.B. Robin, N.A. Kuebler, C. Baker and D.W. Turner, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 52.
- [167]- J.W. Raymonda and W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 430.
- [168]- E.E. Koch, V. Saile and N. Schwentner, *Chem. Phys. Lett.*, 33 (1975) 322.
- [169]- M.B. Robin, *Chem. Phys. Lett.*, 119 (1985) 33.
- [170]- W.F. Chan, G. Cooper, X. Guo and C.E. Brion, *Phys. Rev. A*, 45 (1992) 1420.
- [171]- K. Codling, R.P. Madden and D.L. Ederer, *Phys. Rev.*, 155 (1967) 26.
- [172]- T.M. Luke, *J. Phys. B*, 6 (1973) 30.
- [173] - W.F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G.R. Burton and C.E. Brion, *Phys. Rev. A*, 46 (1992) 149.

- [174]- S.L. Sorensen, T. Åberg, J. Tulkki, E. Rachlew-Källne, G. Sundström and M. Kirm, Phys. Rev. A, 50 (1994) 1218.
- [175]- M. Ya Amusia and A.S. Kheifets, Phys. Lett., 82A (1981) 407.
- [176]- D.L. Ederer, Phys. Rev. A, 4 (1971) 2263.
- [177]- M. Brosolo, P. Decleva and A. Lisini, J. Phys. B, 25 (1992) 3345.

ELENCO DELLE PUBBLICAZIONI

1) P. Decleva, G. Fronzoni, A. Lisini and M. Stener, "Molecular orbital description of core excitation spectra in transition metal compounds. An ab-initio CI calculation on TiCl_4 and isoelectronic molecules.", *Chem. Phys.*, 186 (1994) 1.

2) M. Stener, A. Lisini and P. Decleva, "LCAO density functional calculations of core binding energy shifts of large molecules", *J. Electron Spectrosc. and Related Phenom.*, 69 (1994) 197.

3) M. Stener, A. Lisini and P. Decleva, "Accurate local density photoionization cross sections by LCAO Stieltjes Imaging approach", *Int. J. Quantum Chem.*, 53 (1995) 229.

4) M. Stener, A. Lisini and P. Decleva, "Density Functional calculations of excitations energies and oscillator strengths for $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$ and $\text{O}1s \rightarrow \pi^*$ excitations and ionization potentials in carbonyl containing molecules.", *Chem. Phys.*, 191 (1995) 141.

5) M. Stener, P. Decleva and A. Lisini, "Molecular photoionization cross sections by the local density LCAO Stieltjes Imaging approach", *J. Electron Spectrosc. and Related Phenom.*, 74 (1995) 29.

6) M. Stener, P. Decleva and A. Lisini, "Calculations of giant resonances and cross section profiles of valence ionizations of cubane by LCAO density functional Stieltjes imaging approach", *J. of Molecular Structure (Theochem)*, in corso di stampa.

7) M. Stener, P. Decleva and A. Lisini, "Density Functional- Time Dependent Local Density Approximation Calculations of Autoionization Resonances in Noble Gases", *J. Phys. B*, in corso di stampa.