



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Calcolo di energie di ionizzazione ed affinità elettroniche  
tramite la teoria del funzionale della densità

Relatore

Prof. Paolo Umari

Laureando

Matteo Menegatti

Anno Accademico 2023/2024



## Abstract

La teoria del funzionale della densità (DFT) è al giorno d'oggi il metodo più usato per la simulazione di materiali su scala atomica. Tale metodo permette il calcolo accurato di tutte le proprietà di stato fondamentale (ad esempio la configurazione geometrica all'equilibrio di una molecola o di un cristallo).

Purtroppo le proprietà che riguardano processi di eccitazione elettronica, pur essendo in principio calcolabili, non sono attendibili (ad esempio le energie di ionizzazione delle molecole e le band-gaps dei cristalli si discostano in maniera assai significativa dalle controparti sperimentali). È stato però osservato che, per sistemi molecolari, le energie di ionizzazione e le affinità elettroniche possono essere calcolate in maniera molto accurata esprimendole come differenza tra l'energia dello stato fondamentale neutro e dello stato fondamentale dello stesso sistema con un elettrone rimosso (per la ionizzazione) o aggiunto (per l'affinità). Purtroppo questo semplice procedimento è fattibile solo se applicato all'orbitale molecolare occupato ad energia maggiore (HOMO) o all'orbitale vuoto ad energia minore (LUMO).

Il lavoro proposto mira ad estendere la tale procedura anche agli altri orbitali. Invece di togliere o aggiungere un intero elettrone sarà sfruttata la capacità di trattare anche frazioni della carica elementare. Un fit con una funzione quadratica permetterà poi di ricavare le energie del sistema per una quantità intera della carica elementare aggiunta o rimossa. Il metodo sarà applicato ad un insieme significativo di piccole molecole in maniera da valutare la dipendenza delle energie ed affinità calcolate al variare delle approssimazioni usate nella DFT.



# Indice

<b>1</b>	<b>Sistema a molti elettroni</b>	<b>5</b>
1.1	Density Functional Theory . . . . .	6
1.1.1	L'equazione di Kohn-Sham . . . . .	6
1.1.2	Funzionali di correlazione-scambio . . . . .	8
1.2	Simulazioni numeriche . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Obiettivi e metodi</b>	<b>10</b>
2.1	Illustrazione metodo . . . . .	10
2.1.1	Energia di ionizzazione - Monossido di carbonio . . . . .	11
2.1.2	Affinità elettronica - Dimero di rame . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Test del metodo sul gruppo GW100</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Discussione dei risultati</b>	<b>20</b>
4.1	Solidità del metodo . . . . .	22
4.1.1	Eccezioni . . . . .	22
4.2	Aggiustamenti per molecole complesse . . . . .	23
4.3	Precisione e grado di confidenza . . . . .	24



# Capitolo 1

## Sistema a molti elettroni

Per un sistema molecolare a  $N$  elettroni è necessaria una trattazione quantistica completa che tenga conto di tutte le interazioni degli elettroni tra loro e con i nuclei. Il punto di partenza è quindi l'hamiltoniana del sistema di nuclei ed elettroni:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (1.1)$$

dove gli elettroni sono denotati con indici minuscoli e i nuclei con indici maiuscoli e  $Z_I, Z_J$  sono le cariche nucleari dei singoli atomi.

Si adotta l'approssimazione di Born-Oppenheimer dei nuclei fermi, ovvero si considerano nuclei di massa infinita e quindi di energia cinetica nulla, valida in generale per sistemi completamente interagenti nuclei-elettroni. In questo modo ci si concentra sull'hamiltoniana degli elettroni, in cui le posizioni dei nuclei sono solo parametri. Allora la nuova hamiltoniana si scrive, in unità atomiche con  $\hbar = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ ,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II} \quad (1.2)$$

dove  $\hat{T} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2$  è il termine cinetico degli elettroni,  $\hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|)$  è il potenziale nucleare che agisce sugli elettroni,  $\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  è il potenziale di interazione elettrone-elettrone e l'ultimo termine  $E_{II}$  contiene l'interazione classica tra i nuclei e tutti gli altri termini che contribuiscono all'energia interna totale del sistema ma non sono rilevanti per descrivere il sistema elettronico.

Il potenziale di interazione elettrone-elettrone rende complessa la risoluzione dell'equazione di Schrödinger, per cui si sono introdotti metodi per semplificarne la trattazione come la *Density Functional Theory*.

## 1.1 Density Functional Theory

L'equazione fondamentale che governa un qualsiasi sistema quantistico è l'equazione di Schrödinger tempo-dipendente

$$i\hbar \frac{d\Psi(\mathbf{r}; t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}; t) \quad (1.3)$$

dove la funzione d'onda a molti corpi è  $\Psi(\mathbf{r}; t) \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$

Il valore di una qualsiasi osservabile  $O$  è data dal valore di aspettazione di un operatore  $\hat{O}$  associato all'osservabile in un autostato  $\Psi$ .

La densità di particelle  $n(\mathbf{r})$ , osservabile fondamentale in questa teoria, è dato dal valore di aspettazione dell'operatore densità  $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N \sum_{\sigma_1} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2} \quad (1.4)$$

dove  $\sum_{\sigma_1}$  è una somma sugli stati di spin.

L'energia totale del sistema è invece data dal valore di aspettazione dell'hamiltoniana completa:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \equiv \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (1.5)$$

dove il valore di aspettazione del potenziale esterno è scritto esplicitamente come integrale sulla funzione densità.

Gli autostati dell'hamiltoniana a molti corpi sono punti stazionari dell'espressione dell'energia e si possono trovare tramite variazioni al rapporto in (1.5).

La funzione d'onda dello stato fondamentale  $\Psi_0$  è l'autostato di energia minore e può essere determinato, in principio, minimizzando l'energia totale (1.5) rispetto ai parametri  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ . Gli stati eccitati sono invece punti di sella dell'energia al variare dei  $\Psi$ .

### 1.1.1 L'equazione di Kohn-Sham

La fondazione della DFT è data dall'approccio di Hohenberg e Kohn, che la formulano come una teoria esatta per sistemi a molti corpi. Questa formulazione è valida per qualsiasi sistema di particelle interagenti in un potenziale esterno, in cui l'hamiltoniana può essere scritta come in (1.2).

Fondamentali sono i due seguenti teoremi, che assicurano l'esistenza di una corrispondenza biunivoca tra la funzione densità dello stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$  e l'energia totale del sistema.

**Teorema 1.** *Per ogni sistema di particelle interagenti in un potenziale esterno  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , questo potenziale è univocamente determinato, a meno di una costante additiva, dalla densità di particelle dello stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$ .*



**Teorema 2.** *Può sempre essere definito un **funzionale universale** per l'energia  $E[n]$  in termini della densità  $n(\mathbf{r})$ , valido per qualsiasi potenziale esterno  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Per ogni particolare  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , l'esatta energia dello stato fondamentale del sistema è data dal minimo globale di questo funzionale, e la densità  $n(\mathbf{r})$  che minimizza il funzionale è esattamente quella dello stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$ .*

**Corollario 1.** *Dato che l'hamiltoniana è completamente determinata, a meno di una costante additiva dell'energia, segue che le funzioni d'onda a molti corpi di tutti gli stati (fondamentale ed eccitati) sono determinate. Di conseguenza **tutte le proprietà del sistema sono completamente determinate a partire solo dalla densità di particelle dello stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$ .***

Le relazioni stabilite da questi teoremi possono essere schematizzate come segue<sup>1</sup>:

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\mathbf{r}) & \xleftarrow{\text{HK}} & n_0(\mathbf{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\mathbf{r}) & \rightarrow & \Psi_0(\mathbf{r}) \end{array}$$

L'approccio di Kohn-Sham è quello di rimpiazzare il complicato sistema a molti corpi interagenti tra loro descritto dall'hamiltoniana (1.1) con un *sistema ausiliario* più semplice da trattare, con orbitali non interagenti. L'ansatz di Kohn-Sham assume che la densità dello stato fondamentale del sistema interagente originale sia uguale a quella di un sistema non interagente scelto. Questo porta a equazioni di particella indipendente che possono essere risolte esattamente, con tutti i complicati termini di interazione accorpati in un *funzionale di correlazione-scambio* della densità. Risolvendo questo sistema ausiliario si trovano energia e densità dello stato fondamentale del sistema originale con precisione limitata solamente dalle approssimazioni nel funzionale di correlazione-scambio.

L'equazione di Schrödinger di particella singola ha quindi tutte le interazioni accorpate in un potenziale efficace  $V_{KS}(\mathbf{r})$ . Si ottiene così l'equazione di Kohn-Sham, relativa alle funzioni d'onda di singolo orbitale non interagente  $\psi_i(\mathbf{r})$ . L'insieme di queste funzioni d'onda costituisce gli *orbitali di Kohn-Sham*.

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} V_{KS}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.8)$$

dove  $V_{ext}$  è l'interazione elettrone-nucleo,  $V_H$  è il *potenziale di Hartree* (ovvero l'interazione dell'elettrone con gli altri elettroni) e  $V_{xc}$  è il funzionale di correlazione-scambio.

Si nota che l'equazione di Kohn-Sham è auto-consistente. Di conseguenza, le energie e le funzioni d'onda vengono calcolate tramite un *processo iterativo* a partire da funzioni di prova per  $n_0(\mathbf{r})$  e  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Questo processo si può descrivere come segue:

1. Si scelgono  $n_0(\mathbf{r}), V_{ext}(\mathbf{r})$  di prova.
2. Si calcola  $V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})]$
3. Si risolve  $H_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$ , trovando autovalori  $\epsilon_i$  e autostati  $\psi_i(\mathbf{r})$
4. Si controlla se la convergenza è stata raggiunta. Se sì, ho trovato i  $\{\epsilon_i, \psi_i(\mathbf{r})\}_i$ . Altrimenti,
5. Si calcola una nuova funzione densità da  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , poi si ripete dal punto 2.

Per il punto 4. si sceglie una "soglia di convergenza", ovvero uno scarto massimo accettabile tra il valore di energia  $\epsilon_i$  appena trovato e quello trovato all'iterazione precedente. Se questo scarto è minore della soglia scelta significa che il processo ha trovato i valori di energia corretti, e continuando con altre iterazioni questi valori continuerebbero ad oscillare attorno a quello trovato.

### 1.1.2 Funzionali di correlazione-scambio

La Density Functional Theory è un approccio a priori esatto; tuttavia la presenza del funzionale di correlazione-scambio  $V_{xc}$  introduce delle approssimazioni.

In particolare il *teorema di Janak* assicura che, se la DFT fosse esatta, l'energia verticale di prima ionizzazione e l'affinità elettronica di una molecola sarebbero uguali alle energie degli orbitali di Kohn-Sham HOMO e LUMO rispettivamente. Confrontando queste energie con i dati sperimentali si nota immediatamente che in realtà questi non combaciano. Questa discrepanza è appunto dovuta alle approssimazioni introdotte dal potenziale di correlazione-scambio.

I più semplici e computazionalmente efficienti funzionali di correlazione-scambio sono quelli che derivano dalla *local density approximation* (LDA), o più in generale dalla *local spin density approximation* (LSD). In questo contesto si trova successo nella descrizione di processi di ionizzazione che riguardano la completa rimozione o il completo riempimento degli orbitali di frontiera. L'approssimazione LSD predice con ottima accuratezza questi processi come differenze di energie totali a diversi stati di occupazione di questi orbitali:

$$I_N = E_{N-1} - E_N, \quad A_N = E_N - E_{N+1} \quad (1.9)$$

Purtroppo, queste approssimazioni falliscono invece nel calcolare queste differenze in caso di rimozione/riempimento parziali. Analiticamente, questo fatto si manifesta nella convessità della dipendenza dell'energia totale dal numero di occupazione, che quindi nella DFT risulta parabolica e non più lineare, come mostrato in figura (1.1)

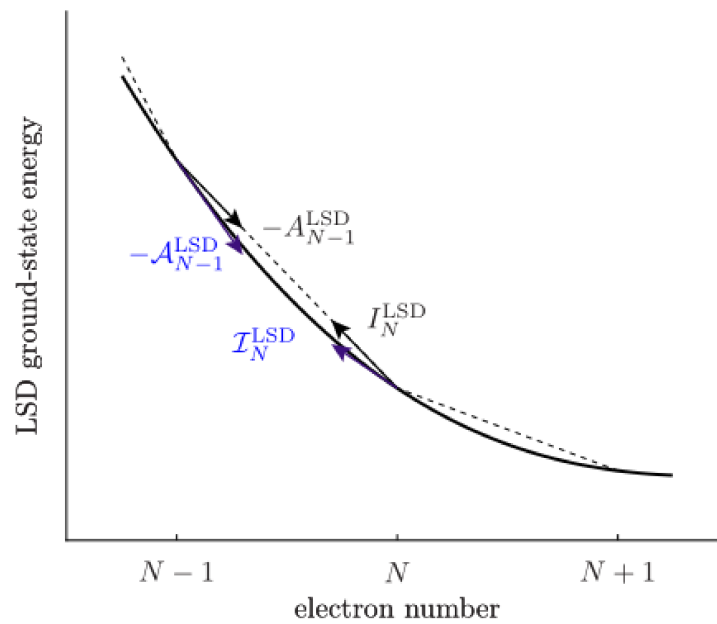


Figura 1.1: Convessità dell'energia dello stato fondamentale come funzione del numero di occupazione in LSDA<sup>2</sup>

In questo lavoro si è fatto uso di potenziali di correlazione-scambio di tipo PZ (Perdew-Zunger), che utilizzano l'approssimazione LSD e sono tra quelli meno dispendiosi dal punto di vista computazionale.

## 1.2 Simulazioni numeriche

È stato trattato il campione GW100, un gruppo di 100 piccole molecole, e le simulazioni numeriche sono state eseguite tramite QuantumESPRESSO<sup>3,4,5</sup>, un ambiente open-source che mette a disposizione diversi moduli di calcolo basati sulla DFT.

Per ogni molecola nel campione è stata calcolata l'energia totale del ground state e l'energia relativa al sistema in cui è stata rimossa una piccola frazione di elettrone da ciascuno degli orbitali molecolari. I calcoli sono stati automatizzati e i dati sono stati poi elaborati, come illustrato nel capitolo seguente, tramite uno script in Python.

## Capitolo 2

# Obiettivi e metodi

La DFT permette quindi di calcolare con accuratezza le energie di ionizzazione e le affinità elettroniche di sistemi molecolari come differenza tra l'energia totale dello stato fondamentale neutro e dello stesso stato con un elettrone rimosso (per energia di ionizzazione) o aggiunto (per affinità elettronica). Purtroppo i metodi di calcolo falliscono nel raggiungere la convergenza se applicati ad orbitali molecolari diversi da HOMO e LUMO.

Per estendere questa procedura a tutti gli orbitali, invece di rimuovere (o aggiungere) un intero elettrone dal livello energetico scelto verrà rimossa una piccola frazione di carica elementare. Così facendo il sistema ottenuto è sostanzialmente una piccola deviazione dallo stato fondamentale neutro, perciò i metodi di calcolo iterativi tornano a funzionare.

Un fit con una funzione quadratica (per quanto discusso in sezione 1.1.2) permetterà infine di valutare l'energia corrispondente alla rimozione (o aggiunta) di un'unità di carica elementare e quindi di avere una stima accurata dell'energia di ionizzazione (o affinità elettronica) dell'orbitale scelto.

### 2.1 Illustrazione metodo

Illustreremo in maggiore dettaglio il metodo utilizzato.

Tramite simulazioni numeriche di DFT si è calcolata innanzitutto l'energia totale dello stato fondamentale neutro, oltre all'insieme degli orbitali di Kohn-Sham e relativi autovalori  $\{\psi_i(\mathbf{r}); \epsilon_i\}$  dell'equazione (1.6).

Si è proceduto andando a togliere una piccola frazione di elettrone ( $0.1e^-$ ) dalla carica dell'orbitale molecolare scelto, ricalcolando l'energia totale in questa configurazione. Si è ripetuto questo passaggio rimuovendo una ulteriore frazione di elettrone ( $0.2e^-$ ). A questo punto si hanno tre coppie *numero di occupazione-energia totale*, che definiscono quindi una funzione quadratica esatta. Posso calcolare i parametri di questa funzione  $y_i^{(3p)} = ax^2 + bx + c$  (dove l'apice  $(3p)$  indica che è stata calcolata

a partire da 3 punti), chiamando 
$$\begin{cases} x_0 = N \\ x_1 = N - 0.1, \\ x_2 = N - 0.2 \end{cases}$$
 con N numero di elettroni nel

$$\text{sistema neutro e } \begin{cases} y_0 = E(N) \\ y_1 = E(N - 0.1) \\ y_2 = E(N - 0.2) \end{cases} \text{ le relative energie totali del sistema:}$$

$$\begin{cases} a = \frac{x_0(y_1 - y_2) + x_1(y_2 - y_0) + x_2(y_0 - y_1)}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)(x_2 - x_1)} \\ b = \frac{y_0 - y_1 - a(x_0^2 - x_1^2)}{x_0 - x_1} \\ c = y_0 - ax_0^2 - bx_0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Occorre notare che, per costruzione, gli orbitali di Kohn-Sham  $\psi_i(\mathbf{r})$  non hanno un significato fisico esatto, fatta eccezione per quello ad energia maggiore, il cui autovalore corrisponde proprio all'energia di ionizzazione (almeno in principio).

Tuttavia nel formalismo di Kohn-Sham gli autovalori  $\epsilon_i$  dell'equazione (1.6) hanno un significato matematico preciso: ogni autovalore è uguale alla derivata dell'energia totale rispetto al numero di occupazione dell'orbitale corrispondente

$$\epsilon_i = \frac{dE_{tot}}{dn_i} = \int d\mathbf{r} \frac{dE_{tot}}{dn(\mathbf{r})} \frac{dn(\mathbf{r})}{dn_i}. \quad (2.2)$$

Sostanzialmente gli autovalori di Kohn-Sham corrispondono proprio alla derivata della funzione quadratica che si sta cercando. Allora questa funzione si può calcolare in un secondo modo: a partire da due punti più la derivata invece che da tre punti. Identificando quindi  $\epsilon_i \equiv y'(x_0)$  si ottiene la  $y_i^{(2p)} = ax^2 + bx + c$ :

$$\begin{cases} a = \frac{y_1 - y_0 - \epsilon_i(x_1 - x_0)}{(x_1 - x_0)^2} \\ b = \epsilon_i - 2ax_0 \\ c = y_0 - ax_0^2 - bx_0 \end{cases} \quad (2.3)$$

Si hanno quindi due metodi per trovare questa funzione (o, volendo, due funzioni trovate diversamente per lo stesso orbitale dello stesso sistema). Questo fatto può essere utile perché, ad esempio, per diversi sistemi molecolari può risultare già difficoltoso il calcolo dell'energia totale dopo la rimozione di 0.2 elettroni. In questi casi sarà utile utilizzare la seconda versione.

### 2.1.1 Energia di ionizzazione - Monossido di carbonio

Prendiamo come esempio la molecola di monossido di carbonio (CO), che ha  $N=10$  elettroni nel suo stato neutro e quindi 5 orbitali di Kohn-Sham occupati. Gli autovalori di Kohn-Sham relativi a questi orbitali sono riportati di seguito:

Tabella 2.1	
Autovalori KS del CO [eV]	
$\epsilon_1$	= -29.1449
$\epsilon_2$	= -13.8388
$\epsilon_3 = \epsilon_4$	= -11.8912
HOMO: $\epsilon_5$	= -8.8672

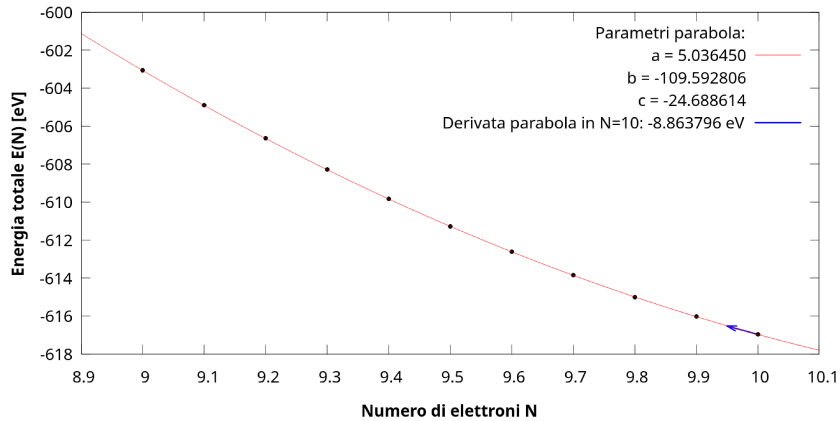
Si tratta di un sistema particolarmente semplice, del quale si sono calcolate le energie non solo del sistema neutro e privato di piccole frazioni di elettrone, ma anche del sistema privato di un intero elettrone (nell'orbitale HOMO).

Le energie ottenute dalle simulazioni sono le seguenti:

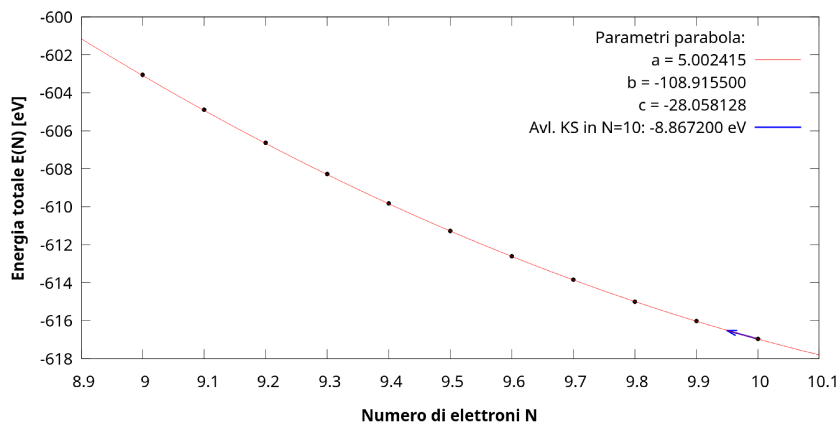
Tabella 2.2

N	E(N) [eV]	N	E(N) [eV]
10	-616.97162844	9.4	-609.82740294
9.9	-616.03488429	9.3	-608.27992704
9.8	-614.99741113	9.2	-606.63259208
9.7	-613.85831832	9.1	-604.88869240
9.6	-612.61708070	9	-603.05507834
9.5	-611.27337185		

Le figure seguenti mostrano proprio l'energia totale del sistema in funzione del numero di elettroni, considerando la rimozione di una frazione via via maggiore di carica elementare dall'orbitale HOMO.



(a) La parabola è stata calcolata a partire dai 3 punti  $N = 10, 9.9, 9.8$



(b) La parabola è stata calcolata dai 2 punti  $N = 10, 9.9$  e dall'autovalore di Kohn-Sham  $\epsilon_5$

Figura 2.1

In figura (2.1a) è riportata la derivata della parabola in  $N=10$  calcolata a poste-

riori, mentre in figura (2.1b) è riportato l'autovalore di Kohn-Sham ottenuto dalle simulazioni e utilizzato per ottenere la parabola. Si può notare che i due valori sono compatibili con uno scarto dell'ordine di  $10^{-2}eV$ ; questo ci permette di convincerci anche empiricamente della validità dell'utilizzo degli  $\epsilon_i$  come derivata puntuale della funzione energia rispetto al numero di occupazione.

Notiamo anche come la parabola calcolata in entrambi i casi calchi perfettamente i dati ottenuti dalle simulazioni. Questo è tutto ciò che ci serve: per orbitali diversi dall'HOMO ci basterà simulare il sistema in un intorno dello stato neutro e calcolare i parametri della parabola  $E_i(N)$  con uno dei due metodi indifferentemente, per poter valutare l'energia di ionizzazione di quell'orbitale come  $I_i = E_i^{simul.}(N) - E_i^{parab.}(N - 1)$ .

Nel caso in esame della molecola di CO, valutando in questo modo l'energia totale ad elettrone rimosso e l'energia di ionizzazione dell'HOMO si ottengono i valori

$$\begin{cases} E_5^{(3p)}(9) = -603.07138149eV \\ E_5^{(2p)}(9) = -603.10471372eV \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} I_5^{(3p)} = E(10) - E_5^{(3p)}(9) \approx -13.90eV \\ I_5^{(2p)} = E(10) - E_5^{(2p)}(9) \approx -13.87eV \end{cases}$$

I dati sperimentali indicano un'energia di ionizzazione per questa molecola di  $I_{CO}^{exp} = -14.01eV$ : le stime effettuate se ne discostano di appena un decimo di elettronvolt.

### 2.1.2 Affinità elettronica - Dimero di rame

Ricalchiamo quanto fatto per l'energia di ionizzazione del CO per testare la validità del metodo nel calcolo di affinità elettroniche. Prendiamo come esempio una diversa molecola, il dimero di rame ( $Cu_2$ ), che ha  $N=22$  elettroni nel suo stato neutro e quindi 11 orbitali di Kohn-Sham occupati. Gli autovalori di Kohn-Sham relativi a questi orbitali più il primo orbitale libero (quello interessato dai calcoli di affinità elettronica) sono riportati di seguito:

Tabella 2.3	
Autovalori KS [eV] del $Cu_2$	
$\epsilon_1$	$= -6.8028$
$\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4$	$= -5.9212$
$\epsilon_5 = \epsilon_6$	$= -5.3614$
$\epsilon_7 = \epsilon_8$	$= -5.1291$
$\epsilon_9 = \epsilon_{10}$	$= -4.9718$
$\epsilon_{11}$	$= -4.9474$
LUMO: $\epsilon_{12} = -3.3788$	

Si tratta di un altro sistema biatomico, per il quale è risultato agevole il calcolo di energie non solo del sistema neutro e arricchito di piccole frazioni di elettrone, ma anche dell'anione completo (ovvero dopo aver aggiunto un intero elettrone nel LUMO).

Le energie ottenute dalle simulazioni sono le seguenti:

Tabella 2.4

N	E(N) [eV]	N	E(N) [eV]
22	-3179.2820261	22.6	-3180.4206916
22.1	-3179.5951247	22.7	-3180.4397918
22.2	-3179.8586564	22.8	-3180.4112367
22.3	-3180.072738	22.9	-3180.3355912
22.4	-3180.2375609	23	-3180.2135061
22.5	-3180.3534227		

Le figure seguenti mostrano proprio l'energia totale del sistema in funzione del numero di elettroni, considerando l'aggiunta di una frazione via via maggiore di carica elementare nell'orbitale LUMO.

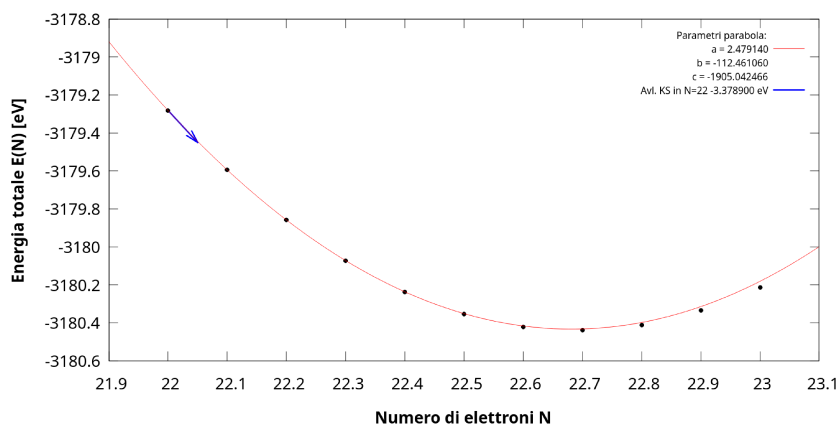
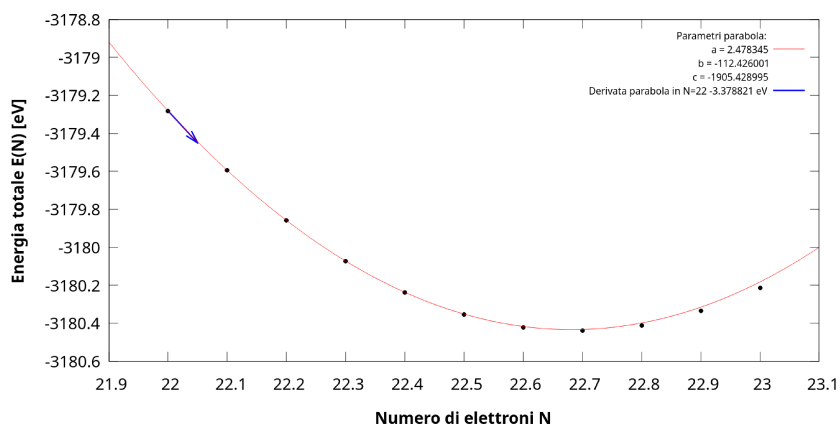


Figura 2.2

La prima cosa che si nota è che in questo caso, a differenza di quanto avviene in figura (2.1), si può vedere il minimo della parabola, che inizia poi a risalire proprio tra  $N=22$  e  $N=23$ . Questo è atteso, visto che il minimo di energia sarà sicuramente posto in un intorno del numero di occupazione relativo alla molecola neutra.



Un'altro fatto che risalta è come la parabola (che ricordiamo essere calcolata a partire solo dai primi 2/3 punti) si discosti leggermente dai valori ottenuti dalle simulazioni numeriche. Questo avviene perché le simulazioni risultano sempre più complicate quando si tratta di aggiungere frazioni di elettrone a orbitali vuoti rispetto al toglierne da orbitali occupati. Questa difficoltà nelle simulazioni cresce all'aumentare della parte di elettrone aggiunta e di conseguenza cresce l'inaccuratezza delle simulazioni. È importante rendersi conto da questa discrepanza che sono i risultati delle simulazioni ad essere inaccurati (e sempre più inaccurati al crescere della parte di elettrone aggiunta), mentre le previsioni delle funzioni quadratiche trovate hanno un'accuratezza maggiore, in virtù dell'essere calcolate a partire da un piccolo intorno dello stato neutro. Questo risulta anche dal confronto dei risultati finali di affinità elettroniche con i dati sperimentali.

Per l'affinità elettronica quindi l'obiettivo non è solo quello di valutare orbitali diversi dal LUMO, ma anche quello di avviare a questa maggiore complessità di calcolo, che rende spesso difficile simulare un anione completo. Si potranno quindi calcolare le affinità elettroniche, analogamente a quanto fatto per le energie di ionizzazione, come  $A = A^{simul.}(N) - A^{parab.}(N + 1)$ .

Nel caso in esame della molecola di  $\text{Cu}_2$ , valutando in questo modo l'energia totale dell'anione si ottengono i valori

$$\begin{cases} E_{12}^{(3p)}(23) = -3180.182502eV \\ E_{12}^{(2p)}(23) = -3180.181786eV \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A_{12}^{(3p)} = E(22) - E_{12}^{(3p)}(23) \approx 0.90eV \\ A_{12}^{(2p)} = E(22) - E_{12}^{(2p)}(23) \approx 0.90eV \end{cases}$$

I dati sperimentali indicano un'affinità elettronica per questa molecola di  $A_{\text{Cu}_2}^{exp} = 0.84eV$ : di nuovo, le stime effettuate se ne discostano di appena un decimo di elettronvolt.

È da notare che l'affinità elettronica calcolata a partire dall'energia totale dell'anione ottenuta direttamente dalle simulazioni (possibile per questa particolare molecola ma raramente in generale), riportata in tabella (2.4), è pari a  $A_{12}^{simul.} = E^{simul.}(22) - E^{simul.}(23) \approx 0.93eV$ . Questa stima si allontana dai dati sperimentali rispetto a quelle ottenute dalle parabole, a dimostrazione del fatto che il metodo sviluppato risulta più accurato delle simulazioni dirette (dove anche fossero possibili).

## Capitolo 3

# Test del metodo sul gruppo GW100

A questo punto sono chiari sia gli obiettivi che il funzionamento di questo metodo di calcolo. È stata mostrata la sua validità per due diverse molecole, rispettivamente nel calcolo di energia di ionizzazione nell'HOMO e di affinità elettronica nel LUMO. In questa fase ci si è concentrati sui calcoli di energie di ionizzazione, più veloci e computazionalmente leggeri, tenendo in mente grazie alle conclusioni sul dime-ro di rame della sezione (2.1.2) che i corrispondenti calcoli di affinità elettroniche presenterebbero comportamenti e risultati analoghi.

È stato analizzato un gruppo numeroso di molecole per testarne l'attendibilità. GW100<sup>6</sup> è un gruppo di 100 sistemi molecolari di dimensioni ridotte, che comprende una buona varietà di possibili configurazioni di legami molecolari: è quindi un ottimo campione da utilizzare come test. Inoltre tutte queste molecole hanno strutture geometriche note con grande precisione.

Alcuni esempi di strutture molecolari contenute in questo gruppo sono molecole di interesse organico (come le basi azotate del DNA umano), idrocarburi (metano, butano, ...), molecole cicliche a struttura aromatica (benzene, toluene, ...), composti alogeni (cloruri, bromuri, iodati, ...) e gas nobili monoatomici.

Ad ognuno di questi sistemi è stato applicato questo metodo di calcolo di energie di ionizzazione per *tutti gli orbitali di Kohn-Sham occupati*. Ricapitolando, su ogni sistema sono stati applicati i seguenti step:

- Simulazione numerica principale dello stato fondamentale neutro, ricavando la relativa energia interna totale e gli autovalori di Kohn-Sham  $\epsilon_i$ .
- Per ognuno di questi orbitali, simulazione numerica dello stato fondamentale dopo aver tolto una frazione corrispondente a 0.1 e 0.2 elettroni, ricavando nuovamente le relative energie interne totali.
- Calcolo delle due parabole  $E_i^{(3p)}(N)$  e  $E_i^{(2p)}(N)$ .
- Stima dell'energia interna totale del catione con un elettrone rimosso come  $E_i^{(3p,2p)}(N-1)$ .
- Stima dell'energia di ionizzazione dell'orbitale in questione come differenza  $I_i = E_i(N) - E_i(N-1)$ .

Si è quindi ottenuto un set di energie di ionizzazione per *tutti gli orbitali occupati di tutte le molecole GW100*.

Di seguito è riportato l'elenco di queste molecole con le loro energie di ionizzazione dell'HOMO (per confronto con i dati sperimentali) e quelle del primo orbitale di Kohn-Sham, ovvero l'orbitale molecolare più interno, ottenute con le due parabole:

Tabella 3.1: Energie di ionizzazione calcolate relative all'HOMO e all'orbitale  $\psi_1^{KS}$

Molecola	Orbitali KS	$I_{HOMO}^{(3p)}$	$I_{HOMO}^{(2p)}$	$I_1^{(3p)}$	$I_1^{(2p)}$
Acetaldehyde	9	-10.18	-10.16	-31.81	-31.76
Acetylene	5	-11.67	-11.64	-23.57	-23.49
Adenine	25	-8.02	-8.02	-29.05	-29.01
Aluminum trifluoride	12	-13.85	-13.83	-33.49	-33.47
Aluminum triiodide	12	-8.26	-8.27	-20.45	-20.03
Amonia	4	-11.12	-11.06	-26.53	-26.47
Aniline	18	-7.83	-7.83	-26.25	-26.17
Argon	4	-15.85	-15.81	-30.14	-30.08
Arsenic dimer	5	-9.87	-9.86	-20.87	-20.85
Arsine	4	-10.62	-10.6	-20.56	-20.54
Benzene	15	-9.43	-9.44	-24.39	-24.37
Beryllium monoxide	4	-10.47	-10.4	-25.47	-25.31
Borane	3	-12.94	-12.92	-16.98	-16.95
Boron nitride	4		-10.69		
Bromine	7	-10.42	-10.41	-26.25	-26.23
Buthane	13	-10.65	-10.66	-22.91	-22.88
Carbon dioxide	8	-13.99	-13.97	-34.6	-34.57
Carbon disulfide	8	-10.13	-10.13	-25.13	-25.11
Carbon monoxide	9	-13.9	-13.87	-36.04	-35.97
Carbon oxyselenide	8	-10.75	-10.73	-33.89	-33.87
Carbon oxysulfide	8	-11.46	-11.44	-34.07	-34.04
Carbon tetrabromide	16	-9.71	-9.71	-26.11	-26.11
Carbon tetrachloride	16	-10.77	-10.76	-28.01	-28.0
Carbon tetrafluoride	16	-15.09	-15.08	-39.49	-39.47
Carbon tetraiodide	16	-8.34	-8.34	-22.96	-22.95
Chlorine	7	-11.29	-11.26	-28.08	-28.06
Copper cyanide	10	-10.9	-10.97	-26.93	-26.85
Copper dimer	11	-8.87	-8.79	-10.45	-10.37
Cyclooctatetraene	20	-7.87	-7.87	-23.34	-23.33
Cyclopentadiene	13	-8.72	-8.7	-24.78	-24.76
Cyclopropane	9	-10.94	-10.92	-25.21	-25.17
Cytosine	21	-8.63	-8.7	-29.59	-29.47
Diborane6	6	-11.3	-11.29	-20.61	-20.58
Dipotassium	9	-4.5	-4.5	-39.85	-39.8
Dirubidium	9	-4.36	-4.36	-35.89	-35.83
Disilane	7	-10.49	-10.49	-17.27	-17.27
Ethane	7	-11.88	-11.86	-22.51	-22.48
Ethanol	10	-10.44	-10.46	-30.51	-30.45
Ethoxy ethane	16	-9.37	-9.38	-30.2	-30.17
Ethylbenzene	21	-8.62	-8.62	-24.01	-23.99
Ethylene	6	-10.96	-10.94	-23.27	-23.24

Fluorine	7	-15.51	-15.47	-40.4	-40.36
Fluoroborane	5	-11.08	-11.04	-39.34	-39.27
Formaldehyde	6	-10.87	-10.84	-32.56	-32.5
Formic acid	9	-11.58	-11.55	-33.2	-33.15
Gallium monochloride	10	-10.11	-10.09		-25.21
Germane	9	-12.23	-12.23	-37.55	-37.48
Guanine	28	-7.76	-7.76	-29.12	-28.91
Helium	1	-24.49	-24.4	-24.49	-24.4
Hexafluorobenzene	33	-9.38	-9.38	-37.01	-34.74
Hydrazene	7	-9.42	-9.39	-28.7	-28.67
Hydrogen	1	-16.37	-16.31	-16.37	-16.31
Hydrogen azide	8	-11.18	-11.16	-34.2	-34.15
Hydrogen chloride	4	-12.88	-12.84	-26.49	-26.44
Hydrogen cyanide	5	-14.07	-14.16	-29.07	-29.0
Hydrogen fluoride	4	-16.52	-16.43	-37.23	-37.13
Hydrogen peroxide	7	-11.41	-11.37	-33.72	-33.68
Hydrogen sulfide	4	-10.56	-10.52	-23.33	-23.29
Iodine	7	-9.37	-9.36	-22.55	-22.53
Krypton	9	-14.24	-14.2	-28.58	
Lithium dimer	3	-5.35	-5.33	-61.7	-61.7
Lithium fluoride	5	-11.92	-11.78	-63.96	-63.98
Lithium hydride	2	-8.0	-7.86	-63.8	-63.81
Magnesium chloride	12	-11.11	-10.24	-91.91	-91.89
Magnesium fluoride	12	-12.15	-12.1	-92.46	-92.41
Magnesium monoxide	8	-8.37	-6.84		
Methane	4	-14.23	-14.21	-21.76	-21.72
Methanol	7	-10.95	-10.94	-30.94	-30.88
Neon	4	-21.83	-21.73	-44.69	-44.59
Nitrogen	5	-15.48	-15.43	-35.45	-35.38
Ozon	9	-12.77	-12.74	-40.2	-40.17
Pentasilane	16	-8.83	-8.83	-16.87	-16.85
Phenol	18	-8.5	-8.49	-31.31	-31.27
Phosphine	4	-10.67	-10.65	-20.34	-20.31
Phosphorus dimer	5	-10.66	-10.64	-21.03	-20.99
Phosphorus mononitride	5	-11.89	-11.87	-26.05	-25.99
Potassium bromide	8	-8.49	-8.44	-41.58	-41.59
Potassium hydride	5	-6.31	-6.15	-41.05	-41.03
Propane	10	-11.07	-11.07	-22.87	-22.85
Pyridine	15	-9.51	-9.52	-27.36	-27.33
Silane	4	-12.36	-12.5	-17.44	-17.43
Silver dimer	11	-8.32	-8.3	-12.47	-12.45
Sodium chloride	8	-9.42	-9.35	-67.15	-67.11
Sodium dimer	9	-5.29	-5.27	-63.97	-63.93
Sulfur dioxide	9	-12.33	-12.31	-33.91	-33.87
Sulfur tetrafluoride	17	-12.45	-12.44	-38.69	-38.66
Tetracarbon	8	-11.11	-11.0	-31.88	-31.86
Thymine	24	-8.64	-8.64	-30.3	-30.12
Titanium fluoride	20	-14.43	-14.42	-69.16	-69.2
Toluene	18	-8.77	-8.77	-24.15	-24.13

---

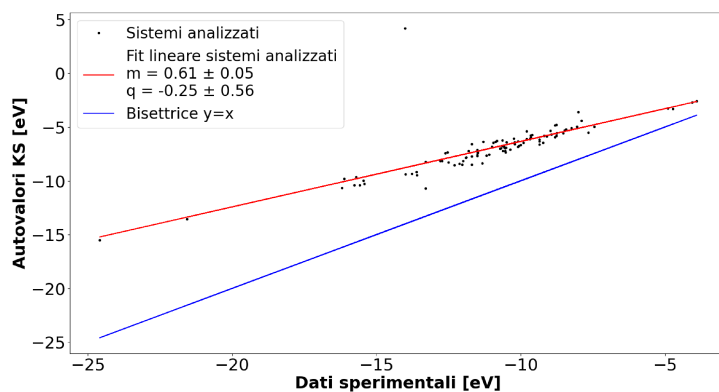
Uracil	21	-9.32	-9.56	-30.87	-30.7
Urea	12	-10.21	-10.22	-30.72	-30.63
Vynil bromide	9	-9.75	-9.74	-25.18	-25.14
Vynil chloride	9	-10.04	-10.02	-26.21	-26.17
Vynil fluoride	9	-10.67	-10.65	-36.6	-36.53
Vynil iodide	9	-9.28	-9.27	-23.44	-23.4
Water	4	-13.0	-12.92	-31.52	-31.45
Xenon	9	-12.56	-12.53	-67.84	-67.78

Per mettere alla prova questo metodo sono state confrontate le energie di ionizzazione ottenute relative all'HOMO di ciascuna molecola con i rispettivi dati sperimentali noti.

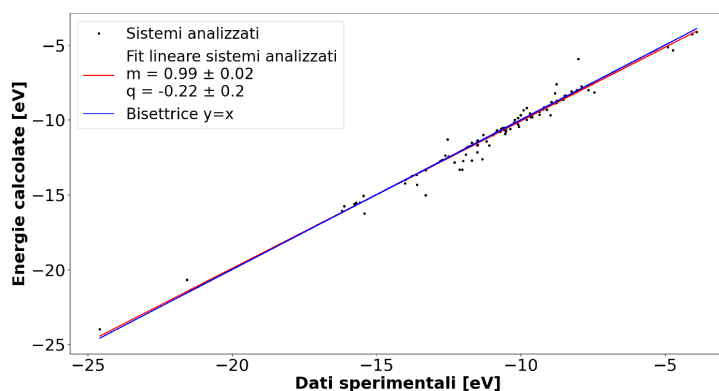
## Capitolo 4

# Discussione dei risultati

Nelle figure (4.1, 4.2), ogni punto rappresenta una delle 100 molecole analizzate, che si trova all'intersezione tra la sua energia di ionizzazione sperimentale (in ascissa) e quella estrapolata da vari metodi di calcolo (in ordinata).

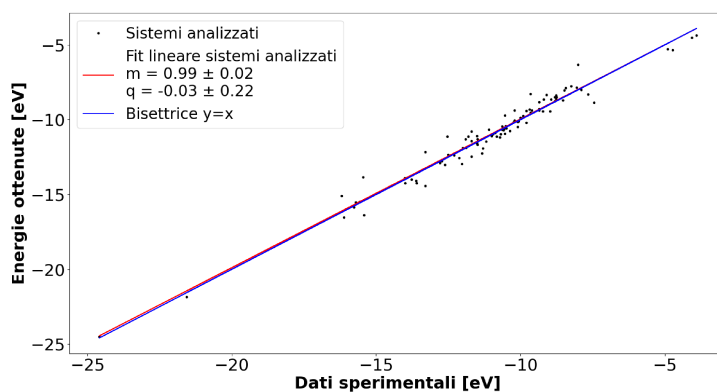


(a) Autovalori di Kohn-Sham

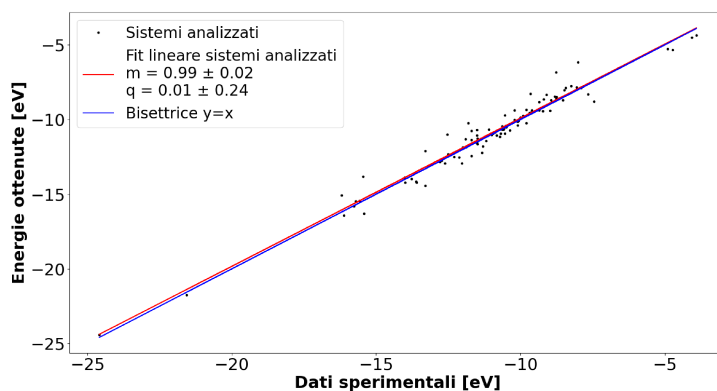


(b) Calcoli G0W0<sup>6</sup>

Figura 4.1: Energie di ionizzazione calcolate da metodi noti VS energie di ionizzazione sperimentali



(a) Parabole da 3 punti



(b) Parabole da 2 punti + autovalore KS

Figura 4.2: Energie di ionizzazione calcolate dalle parabole VS energie di ionizzazione sperimentali

Quanto più un punto giace vicino alla bisettrice del quadrante, tanto più accurato è il metodo di calcolo provato.

In figura (4.1a) sono mostrati gli effettivi autovalori di Kohn-Sham, che dovrebbero essere uguali alle energie di ionizzazione almeno per l'HOMO (come discusso in sezione 1.1.2) se il funzionale di correlazione-scambio fosse esatto. Il grafico mostra che la necessaria introduzione di approssimazioni rende decisamente inaffidabile questo semplice approccio.

In figura (4.1b) sono mostrati i risultati di un metodo di calcolo conosciuto e vastamente utilizzato, che si basa sull'approssimazione *G0W0* in cui il potenziale di auto-interazione viene espresso come convoluzione tra una funzione di Green non-interagente (*G0*) e un'interazione coulombiana (*W0*) nel dominio delle frequenze. In questo caso è evidente che i risultati ottenuti per l'HOMO siano ottimi; il problema di queste tecniche convenzionali è proprio il fallimento nell'analizzare orbitali diversi da quelli di frontiera.

Le rette interpolanti in figure (4.2a, 4.2b), ovvero quelle che rappresentano il metodo di calcolo con le parabole, mostrano risultati di ottima accuratezza; inoltre, seppur ci siano ovviamente sistemi più o meno riusciti, non si riscontrano punti particolarmente

te "fuori tiro". Si noti come la retta interpolante sia ottimamente compatibile con la bisettrice del quadrante. Il coefficiente angolare perfettamente compatibile con 0.5 attesta la *validità generale* del metodo di calcolo utilizzato, mentre l'intercetta compatibile con lo 0 indica l'*assenza di errori sistematici*.

Alcuni sistemi si discostano dalla retta interpolante: analizzandoli nel dettaglio si nota che la massima discrepanza tra calcoli e dati sperimentali si ha, rispettivamente, per l'idruro di potassio (discrepanza  $\approx 1.69eV \approx 21\%$ ) nel caso (4.2a) e per il monossido di magnesio (discrepanza  $\approx 1.92eV \approx 22\%$ ) nel caso (4.2b). In generale comunque, solo pochi sistemi presentano una discrepanza  $> 1eV$ , e ognuno solo in uno dei due casi: trifluoruro di alluminio, triioduro di alluminio, nitruro di boro, tetrafluoruro di carbonio, dimero di rame, fluoruro di magnesio, idruro di potassio, tetracarbonio, fluoruro di titanio. Si tratta principalmente di sali alogeni di alcuni metalli; osservazioni più approfondite andrebbero effettuate, ma è probabile che, per le loro proprietà, per questo tipo di sali esistano potenziali di correlazione-scambio ideali diversi da quelli utilizzati in questo lavoro.

## 4.1 Solidità del metodo

In tabella (3.1) sono riportate le energie di ionizzazione relative rispettivamente al più alto e al più basso orbitale occupato per ogni molecola. Si noti che queste non sono le uniche ad essere state calcolate: per ogni molecola del gruppo GW100 sono state calcolate le energie di ionizzazione di *tutti gli orbitali di Kohn-Sham occupati*, a partire dal singolo orbitale di Idrogeno ed Elio fino ai 20 e più orbitali di molecole più grandi come le basi azotate del DNA umano.

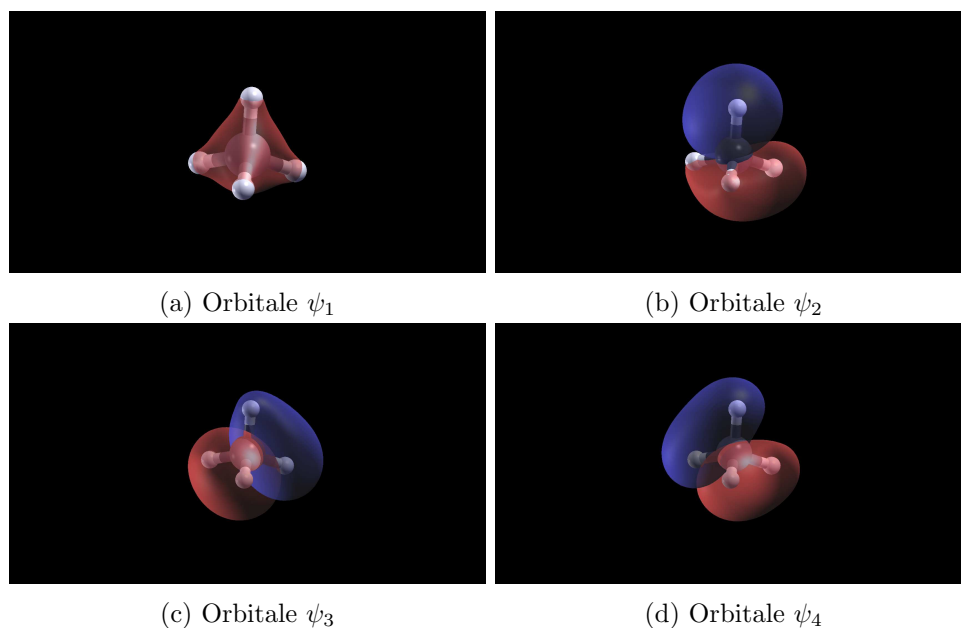
Riuscire a calcolare le energie di ionizzazione di tutti gli orbitali molecolari indifferentemente è il grande successo di questo metodo di calcolo, che si dimostra solido e affidabile a prescindere da quanto ci si "allontana" dall'HOMO.

### 4.1.1 Eccezioni

Esistono livelli energetici per i quali le simulazioni numeriche non hanno dato risultati, ma si tratta in realtà di "falsi negativi". Prendiamo ad esempio la molecola di metano ( $CH_4$ ): gli autovalori relativi ai suoi 4 orbitali di Kohn-Sham occupati risultano dalle simulazioni  $\epsilon_1 = -16.7648eV$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = -9.2976eV$ . In questo caso le simulazioni falliscono completamente per gli orbitali  $\psi_3$  e  $\psi_4$ . Tuttavia, è evidente dagli autovalori  $\epsilon_i$  che i 3 orbitali esterni stanno sullo stesso livello energetico; avranno quindi le stesse energie interne totali e di ionizzazione.

Utilizzando il software open-source xCrysDen<sup>7</sup> in combinazione con il modulo di post-processing di QuantumESPRESSO, si sono prodotte immagini che raffigurano la forma di questi orbitali:



Figura 4.3: Orbitali isoenergetici del  $\text{CH}_4$ 

Ci si può facilmente convincere che i tre orbitali molecolari esterni hanno identici parametri energetici tra loro: ciò che cambia è solo l'orientazione spaziale dovuta a numeri quantici non energetici.

Le simulazioni numeriche falliscono in maniera consistente in tutti i casi analoghi a questo: quando più orbitali condividono lo stesso autovalore di energia, solo uno di questi "riesce", mentre gli altri non si avvicinano mai alla convergenza del processo iterativo. Questo fatto è dovuto a come il software QuantumESPRESSO procede nei suoi calcoli: all'inizio della procedura viene assegnata una coppia autostato-autovalore di prova *diversa* a ciascun orbitale. Tuttavia, essendo questi orbitali isoenergetici, gli stessi parametri di prova che permettono al primo di raggiungere la convergenza funzionerebbero esattamente anche per gli altri. Allora il fatto che questi vengano assegnati tutti differenti a priori causa una scelta necessariamente "non buona" per tutti questi orbitali meno uno.

La DFT è una teoria invariante per rotazioni di orbitali degeneri. Per ovviare a questo sarebbe quindi sufficiente spostare gli atomi di una piccola distanza in modo da rompere la simmetria della molecola e ottenere autovalori di Kohn-Sham non più identici fra loro. Tuttavia il fallimento delle simulazioni in questi casi è ininfluente, visto che uno qualsiasi di questi orbitali isoenergetici può essere considerato indifferentemente e fornirà una stima accurata dell'energia di ionizzazione valida anche per gli altri.

## 4.2 Aggiustamenti per molecole complesse

Molecole più complesse di quelle del gruppo GW100 potrebbero presentare problemi per questo modello di calcolo. Ad esempio potrebbe essere difficile far convergere le simulazioni già solo rimuovendo 0.1 elettroni. È importante notare che queste frazioni di elettrone scelte sono completamente arbitrarie. Ciò che importa è che le simulazioni non funzionano quando si inizia a togliere troppa carica da livelli

interni lasciando "congelati" gli altri, perché si tratta di situazioni fisicamente molto improbabili e instabili e di conseguenza vengono meno alcuni dei principi fisici su cui si basano i modelli di calcolo. Togliere solo piccole frazioni di carica aiuta perché allora il sistema diventa una piccola deviazione dal suo stato neutro. In caso la rimozione di 0.1 elettroni risulti già eccessiva, nulla vieta di rimuovere frazioni più piccole, come 0.01 elettroni, per avvicinarsi ad un intorno accettabilmente piccolo dello stato neutro.

In questi casi ci sarà un'inevitabile perdita di accuratezza (dovuta alla vicinanza dei punti da cui si ricavano le parabole rispetto all'intervallo di interesse), ed è consigliato utilizzare la parabola  $E_i^{(2p)}(N)$  a partire da 2 punti e dall'autovalore di Kohn-Sham piuttosto che da 3 punti. Questo perché se i 3 punti considerati sono molto vicini tra loro, un errore piccolo sull'energia di un punto porta ad una maggiore deviazione della parabola. Al contrario, la stima degli autovalori di Kohn-Sham ha una precisione indipendente dalla scelta dei punti, visto che vengono calcolati a partire dallo stato fondamentale neutro.

### 4.3 Precisione e grado di confidenza

Il fatto che le parabole vengano calcolate in maniera geometrica esatta piuttosto che da un fit polinomiale fa sì che esse non portino con sé un contributo diretto all'errore associato alla stima di energie di ionizzazione e affinità elettroniche.

In effetti, l'unico contributo *diretto* all'errore assoluto di queste stime è quello dovuto alla soglia di convergenza scelta per l'algoritmo iterativo di calcolo dei  $\{\psi_i, \epsilon_i\}$ , che in questo lavoro è stata impostata a  $10^{-8} Ry \approx 1.36 \cdot 10^{-7} eV$ , un valore quasi insignificante che può essere reso ancora minore a piacere con il solo svantaggio di aumentare i tempi e le risorse computazionali necessari.

Allora il grado di confidenza sulle stime effettuate è sostanzialmente dovuto solo all'incertezza percepita e stimata da chi effettua i calcoli, che può essere dovuta a fattori come la bontà della scelta dei potenziali di correlazione-scambio, la precisione della struttura geometrica molecolare, delle varie distanze ed angoli, la scelta di precisione minima dell'approssimazione di funzioni d'onda in onde piane (limitata solo dalle capacità computazionali dell'hardware utilizzato).

# Bibliografia

- [1] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 1<sup>a</sup> ed. Cambridge University Press, 2008.
- [2] Ismaila Dabo et al. «Koopmans' condition for density-functional theory». In: *Phys. Rev. B* 82 (11 2010), p. 115121. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.115121. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.115121>.
- [3] Paolo Giannozzi et al. «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials». In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.39 (2009), 395502 (19pp). URL: <http://www.quantum-espresso.org>.
- [4] Paolo Giannozzi et al. «Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO». In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.46 (2017), p. 465901. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901>.
- [5] Paolo Giannozzi et al. «Quantum ESPRESSO toward the exascale». In: *The Journal of Chemical Physics* 152.15 (2020), p. 154105. DOI: 10.1063/5.0005082. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0005082>. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0005082>.
- [6] Michael van Setten et al. *GW100*. <https://github.com/setten/GW100>. 2023.
- [7] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling*. <http://www.xcrysden.org/>. 1999.