

Separazione dei moti in Meccanica Quantistica. Approssimazione di Born-Oppenheimer. Superfici di energia potenziale e loro esplorazione. Sistemi di coordinate. Ricerca di estremi nelle superfici di energia potenziale. Algoritmi: alternanza delle variabili, steepest descent, Newton-Raphson e quasi-Newton. Stati di transizione. Modi normali di vibrazione. Stati vibrazionali, livelli e funzioni d'onda. Caratterizzazione di minimi e stati di transizione.

Teorema variazionale. Espansione in basi ortonormali. Trattamento variazionale di stati eccitati.

Teoria delle perturbazioni. Interazioni intermolecolari: multipoli e interazioni elettrostatiche; interazioni induttive e polarizzabilità, interazioni di dispersione.

Campi di forze molecolari (Molecular Mechanics): termini di stretch, bend, torsione, repulsione-dispersione ed elettrostatici. Termochimica.

Funzioni d'onda elettroniche. Hamiltoniano elettrostatico. Principio di antisimmetria. Determinanti di Slater. Orbitali e spin-orbitali. Autostati di spin. Correlazione elettronica: buca di Fermi e buca di Coulomb.

Metodo restricted Hartree-Fock (guscio chiuso). Espressione dell'energia per un singolo determinante. Orbitali canonici. Equazioni di Roothaan. Matrice densità e soluzione iterativa SCF. Significato degli orbitali molecolari. Energie di ionizzazione (Koopmans) ed affinità elettroniche. Energie di singola eccitazione, differenza tripletto-singoletto. Teorema di Brillouin. Restricted HF per gusci aperti. Unrestricted HF. Calcolo degli integrali e altri aspetti tecnici, costo computazionale del metodo SCF. SCF diretto.

Basi di funzioni atomiche; Slater, gaussiane primitive e contratte. Tipi di basi e loro ottimizzazione. Funzioni diffuse e di polarizzazione. Errore di sovrapposizione di basi e sua correzione. Potenziali efficaci di core.

Energia di correlazione elettronica. Size-extensivity e size-consistency. Interazione di configurazioni (CI) col metodo variazionale. Confronto delle descrizioni MO, VB e CI di un legame chimico. Correlazione statica e dinamica. Importanza della base atomica. Full CI. Troncamento dello spazio configurazionale: classi di eccitazione, orbitali attivi, complete active space (CAS), selezione dei determinanti. Multi Configurational SCF, CAS-CI e CAS-SCF, state average MC-SCF. Interazione di configurazioni con metodi perturbativi. Metodi Møller-Plesset.

Teoremi fondamentali della density functional theory (DFT). Hohenberg-Kohn e Levy. Energia elettronica come funzionale della densità. Metodo di Kohn-Sham. Potenziale di scambio e correlazione. Derivazione teorica e determinazione numerica dei potenziali di scambio e correlazione. Vantaggi e limitazioni dei metodi DFT.

Calcolo di osservabili molecolari e di descrittori della funzione d'onda elettronica e della distribuzione di carica. Cariche di Mulliken. Cariche atomiche derivate dai dipoli molecolari o dal potenziale elettrostatico. Analisi della densità di carica secondo Bader ("atoms in molecules").