



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Metodo Hartree-Fock molecolare: implementazione Matlab per molecole biatomiche a due elettroni

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Fisica

Candidato

Giovanni Caldarelli
Matricola 1718371

Relatore
Prof. Tullio Scopigno

Correlatore
Dr. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2017/2018

Tesi non ancora discussa

Metodo Hartree-Fock molecolare: implementazione Matlab per molecole biatomiche a due elettroni

Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2018 Giovanni Caldarelli. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con L^AT_EX e la classe Saphthesis.

Email dell'autore: caldarelli.1718371@studenti.uniroma1.it

Indice

Introduzione	5
1 Derivazione delle Equazioni di Hartree-Fock	7
1.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer	7
1.2 Derivazione dal Principio Variazionale	9
1.2.1 Equazioni di Hartree-Fock	10
1.3 Hartree-Fock per Shell chiuse: <i>Restricted Hartree-Fock</i>	12
1.4 Equazioni di Roothaan: problema matriciale	14
1.4.1 Forma della matrice di Fock	16
1.4.2 Ortonormalizzazione della base	17
2 Molecole a due elettroni: implementazione numerica	19
2.1 Base minima STO-LG	19
2.2 Metodo HF per Idrogeno Molecolare H_2 con Matlab	22
2.2.1 Algoritmo Risolutivo	22
2.2.2 Inizializzazione	24
2.2.3 Calcolo degli integrali ad 1 e 2 elettroni	25
2.2.4 SCF Routine	27
2.2.5 Configurazione Nucleare	29
3 Risultati	31
3.1 H_2	31
3.2 HeH^+	34
4 Conclusioni	35
A Valori medi del funzionale $E[\Phi]$ del principio variazionale sui determinanti di Slater	37
B Matlab Script	41

Introduzione

Nel corso di Struttura della Materia abbiamo discusso come un problema atomico a molti elettroni possa essere affrontato in via preliminare con un'approssimazione di campo medio, grazie alla quale si riescono a discutere le caratteristiche qualitative dei livelli atomici. Tale approssimazione viene introdotta per dedurre le proprietà generali delle soluzioni di un'equazione di Schrödinger che, anche nel caso semplice di due atomi di idrogeno interagenti, non può essere risolta analiticamente: lo sviluppo di metodi numerici è allora di cruciale importanza per ottenere una descrizione quantitativa dei sistemi atomici e molecolari.

Il metodo Hartree-Fock consiste in un approccio variazionale alla risoluzione dell'equazione di Schrödinger di tali sistemi, che, fornendo risultati più consistenti con quelli sperimentali, si dimostra essere un'approssimazione migliore.

Le equazioni di Hartree-Fock si ricavano dalla minimizzazione del funzionale del principio variazionale utilizzando come funzioni di prova dei determinanti di Slater; variando questi ultimi e richiedendo l'ortogonalità degli orbitali che li compongono, riusciamo a ridurre ad un problema agli autovalori del cosiddetto operatore di Fock che, se risolto, fornisce la migliore stima variazionale degli orbitali. Approssimando ulteriormente gli orbitali a combinazioni lineari di un collezione finita di funzioni note, si può ridurre il problema agli autovalori dell'operatore di Fock in un problema agli autovalori matriciale generalizzato, descritto dalle equazioni di Roothan. Essendo un problema non lineare, si arriva ad una soluzione in maniera iterativa con una procedura detta *autoconsistente*. Per quanto riguarda il problema molecolare invece, l'approssimazione di Born-Oppenheimer ci garantisce la validità di tali considerazioni in termini della risoluzione del problema elettronico a nuclei fissati; ricavando l'energia relativa agli elettroni per diversi valori delle distanze internucleari, si riesce a dedurre il potenziale che descrive la dinamica dei nuclei.

Lo scopo di questo elaborato è quello di discutere come, una volta ricavate le equazioni precedentemente descritte, il problema possa essere implementato e risolto computazionalmente nel caso di molecole biatomiche a due elettroni.

Nel capitolo 1 descriveremo come derivare le equazioni di Hartree-Fock a partire dal principio variazionale: prenderemo in esame il caso *Restricted Hartree-Fock* in cui tutti gli orbitali spaziali sono occupati da una coppia di elettroni con spin antiparalleli. Con questa scelta riusciremo ad integrare le variabili di spin e, una volta introdotta una base di funzioni, ci ridurremo alle equazioni matriciali di Roothan.

Nel capitolo 2 discuteremo inizialmente la scelta della base adottata e in vantaggi che ne conseguono, dunque delineremo l'algoritmo risolutivo e commenteremo il codice Matlab con il quale è stato implementato il problema. La scelta di Matlab è sicuramente motivata dall'efficacia della programmazione di problemi matriciali ac-

compagnata dalla semplicità del linguaggio. Tuttavia nella stesura del programma si è preferito evitare un'eccessiva ottimizzazione al fine di avere una connessione più diretta con le equazioni descritte nel capitolo 1 e quelle implementate.

Nel capitolo 3 discuteremo i risultati ottenuti in termini di stima dell'energia elettronica per diverse configurazioni nucleari ed energia di dissociazione e le confronteremo con valori noti, per poi visualizzare la densità di carica dell'orbitale molecolare dello stato fondamentale.

Capitolo 1

Derivazione delle Equazioni di Hartree-Fock

In questa prima capitolo, deriveremo le equazioni che descrivono la dinamica molecolare. La teoria che segue fa riferimento principalmente a [1] e a [2].

1.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Per affrontare il problema molecolare dobbiamo risolvere un'equazione di Schrödinger

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

in cui l'Hamiltoniana per un sistema di M nuclei ed N elettroni in un sistema di riferimento in cui i nuclei si trovano nelle posizioni \vec{R}_j , $j = 1 \dots M$ e gli elettroni nelle posizioni \vec{r}_i , $i = 1 \dots N$ ha la forma (in unità atomiche):

$$H = -\sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{j=1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M \frac{Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{l=i+1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|}$$

nella quale riconosciamo nell'ordine il termine relativo all'energia cinetica dei nuclei e degli elettroni, il potenziale coulombiano tra nuclei ed elettroni, repulsioni nucleo-nucleo ed elettrone-elettrone. Tratteremo per semplicità il caso delle molecole biatomiche nel quale sappiamo che, se si passa al sistema del centro di massa, supponendo che le masse degli elettroni siano trascurabili rispetto a quelle dei nuclei e che dunque le coordinate di questi ultimi siano le precedenti traslate della posizione del centro di massa $\vec{R}_{cdm} = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2}$, l'Hamiltoniana¹ diviene:

$$H = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + V(\vec{R}, \vec{r}_i)$$

¹Abbiamo volutamente trascurato il termine relativo al moto del centro di massa, che, muovendosi come una particella libera, non genera stati legati

in cui ora il problema si riduce a studiare la dinamica dei nuclei come quella di un corpo di massa pari alla massa ridotta $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ e degli elettroni soggetti al potenziale²

$$V(\vec{R}, \vec{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R}$$

che dipende in generale dalle posizioni dei nuclei e degli elettroni. I termini misti in questo potenziale accoppiano le dinamiche di tutti gli elettroni rendendo l'equazione di Schrödinger analiticamente irrisolvibile.

Dunque per procedere nella trattazione dei problemi molecolari si adotta l'approssimazione di Born-Oppenheimer (BO) che consiste nel separare i gradi di libertà relativi alla dinamica dei nuclei da quelli del moto degli elettroni.

La giustificazione di ciò deriva dal fatto che i nuclei hanno massa molto maggiore della massa degli elettroni, quindi si intuisce che il moto dei primi avverrà con tempi molto più lunghi rispetto a quello di questi ultimi.

Risolveremo allora la dinamica degli elettroni soggetti al potenziale elettrostatico che i nuclei generano ad una distanza fissata R : una volta trovate autofunzioni ed autovalori che descrivono il moto degli elettroni, si risolve nuovamente il problema elettronico variando la distanza internucleare R , considerando per ogni valore di R i nuclei statici per gli elettroni. Infatti nei tempi in cui i nuclei si muovono, questi hanno modo di assestarsi: questa è la ragione per la quale approssimazione BO viene anche detta *adiabatica*.

Complessivamente quindi otterremo l'autovalore dell'energia associata agli elettroni come funzione di R , e si riesce a dimostrare (svolto in [3]) che questo corrisponde proprio al potenziale che descrive la dinamica nucleare. Formalmente dovremo quindi risolvere due equazioni di Schrödinger del tipo:

$$\begin{cases} H_{el} \Psi_{el}(\{r_i\}; R) = E_{el}(R) \Psi_{el}(\{r_i\}; R) \\ \left\{ -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_{el}(R) \right\} \Psi_{nucl}(R) = E \Psi_{nucl}(R) \end{cases} \quad (1.1)$$

in cui

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + V(\vec{r}_i) \quad (1.2)$$

è l'Hamiltoniana che descrive la dinamica elettronica a nuclei fissi, nella quale dunque si intende che R assuma un certo valore: le autofunzioni di quest'ultima dipenderanno in via parametrica da R . Dunque l'autofunzione complessiva sarà data da

$$\Psi(R, \{r_i\}) = \Psi_{el}(\{r_i\}; R) \Psi_{nucl}(R)$$

Nella trattazione che segue, cercheremo di trovare una soluzione approssimata della prima equazione in (1.1), e risolvendo per diverse configurazioni nucleari, otterremo la forma del potenziale entro il quale avvengono le dinamiche vibrazionali e rotazionali della molecola.

²dove intendiamo per $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ la distanza relativa fra due elettroni i e j e per R la distanza internucleare

1.2 Derivazione dal Principio Variazionale

Il risultato noto come Principio Variazionale afferma che il funzionale

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (1.3)$$

valutato su funzioni Φ dette di prova (*trial functions*), costituisce un limite superiore all'energia dello stato fondamentale E_0 del sistema descritto dall'Hamiltoniana H : si ha che $E_0 < E[\Phi]$ e le funzioni Φ che rendono minimo $E[\Phi]$ costituiscono la migliore stima variazionale delle autofunzioni dello stato fondamentale del sistema. Il metodo Hartree-Fock è un metodo variazionale nel quale si utilizza come funzione di prova un determinante di Slater che per un sistema di N elettroni ha la forma

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\eta(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\eta(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\eta(q_N) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

In cui q_i indica la collezione di variabili spaziali e di spin dell' i -esimo elettrone e $\{u_\alpha, u_\beta, \dots, u_\eta\}$ indicano gli N orbitali-spin nei quali gli elettroni del sistema si trovano, quindi ogni lettera greca simboleggia una collezione di numeri quantici orbitali e di spin, che nell'usuale notazione atomica indicheremmo $\{n l m_l; s m_s\}$. Considereremo tali orbitali normalizzati dunque

$$\langle u_\lambda | u_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$$

Sappiamo che il determinante di Slater garantisce il comportamento antisimmetrico dell'autofunzione per scambio di una qualsiasi coppia di elettroni, che corrisponde alla permutazione di due righe. Inoltre se lo stato fosse descritto da due elettroni nello stesso spin-orbitale, avremmo un determinante con due colonne uguali dunque autofunzione identicamente nulla, in accordo con il principio di Pauli.

Quello che dovremo fare sarà valutare il funzionale (1.3) su un determinante di Slater, cioè il valor medio dell'Hamiltoniana H su $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$.

Analizziamo in primo luogo la forma di H : sappiamo che questa descrive il problema elettronico di (1.1) ed ha quindi la forma (1.2); intanto essendo (1.3) un valor medio su autofunzioni elettroniche, potremo ignorare l'azione degli operatori associati alla repulsione nucleo-nucleo, che invece dipendono dalle coordinate nucleari dunque

$$\langle \Psi | \frac{Z_A Z_B}{R} | \Psi \rangle = \frac{Z_A Z_B}{R} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (1.5)$$

Possiamo allora trascurare questo termine nel valutare l'Hamiltoniana in (1.3), per poi riaggiungerlo una volta trovata la stima dell'energia dello stato fondamentale. Scriviamo allora la restante Hamiltoniana che possiamo ricondurre a due contributi, una somma di termini di singolo elettrone ed uno relativo alle repulsioni mutue

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$H = \sum_i^N T_i + \sum_i V_A(r_i) + \sum_i V_B(r_i) + \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad H = \sum_i h_i + \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} = H_1 + H_2$$

Quindi avremo

$$E[\Psi] \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle$$

con

$$\begin{cases} H_1 = \sum_i h_i \\ H_2 = \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \end{cases} \quad (1.6)$$

Per procedere quindi dobbiamo valutare $\langle H_1 \rangle$ e $\langle H_2 \rangle$ sul determinante di Slater Ψ : riportiamo i calcoli relativi a tali valori medi nell'appendice A.

1.2.1 Equazioni di Hartree-Fock

Mettendo insieme i risultati ottenuti in appendice A otteniamo

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | h | \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \alpha \beta | \frac{1}{r_{12}} | \alpha \beta \rangle - \langle \alpha \beta | \frac{1}{r_{12}} | \beta \alpha \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle u_{\alpha} | h | u_{\alpha} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \langle u_{\alpha} | J_{\beta} - K_{\beta} | u_{\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

Dove abbiamo introdotto $J_{\alpha\beta} = \langle \alpha \beta | \frac{1}{r_{12}} | \alpha \beta \rangle$ come l'elemento di matrice dell'operatore Coulombiano definito proprio da

$$J_{\beta} u_{\alpha}(q_1) = \int dq_2 |u_{\beta}(q_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha}(q_1) \quad (1.8)$$

mentre $K_{\alpha\beta} = \langle \alpha \beta | \frac{1}{r_{12}} | \beta \alpha \rangle$ è l'elemento di matrice dell'operatore di scambio definito da

$$K_{\beta} u_{\alpha}(q_1) = \int dq_2 u_{\beta}(q_2)^* \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha}(q_2) u_{\beta}(q_1) \quad (1.9)$$

Possiamo ora trovare la migliore stima degli orbitali che approssimano lo stato fondamentale del sistema minimizzando questo funzionale; dobbiamo minimizzare il funzionale $E[\Psi] = E[\{u_{\alpha}\}]$ rispetto alle variazioni degli orbitali $\{u_{\alpha}\}$ vincolate al fatto che questi ultimi rimangano ortonormali. Costruiamo allora il funzionale

$$\mathcal{L}\{u_{\alpha}\} = E[\{u_{\alpha}\}] - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} (\langle u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle - 1)$$

in cui $\epsilon_{\alpha\beta}$ sono i moltiplicatori di Lagrange del vincolo di ortogonalità tra gli orbitali: dal fatto che $\langle u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle = \langle u_{\beta} | u_{\alpha} \rangle^*$ si ha che i moltiplicatori di Lagrange sono elementi di una matrice hermitiana $\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha}^*$.

Effettuiamo ora una variazione infinitesima di uno degli orbitali $u_{\alpha} \rightarrow u_{\alpha} + \delta u_{\alpha}$ e imponiamo che la variazione di \mathcal{L} al prim'ordine sia zero

$$\delta \mathcal{L} = \delta E - \delta \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \langle u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle = 0$$

dove, evidenziando la variazione di u_{α} prima nei bra e poi nei ket, e sfruttando il fatto che $\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha}^*$

$$\begin{aligned} \delta \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \langle u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle &= \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\alpha\beta} \langle \delta u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle + \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\beta\alpha} \langle u_{\beta} | \delta u_{\alpha} \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\alpha\beta} \langle \delta u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle + \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\alpha\beta} \langle \delta u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle^* \end{aligned}$$

mentre

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_{\alpha} \langle \delta u_{\alpha} | h | u_{\alpha} \rangle + \langle u_{\alpha} | h | \delta u_{\alpha} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \delta u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\alpha} u_{\beta} \rangle + \langle u_{\beta} \delta u_{\alpha} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\beta} u_{\alpha} \rangle + \langle u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | \delta u_{\alpha} u_{\beta} \rangle + \langle u_{\beta} u_{\alpha} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\beta} \delta u_{\alpha} \rangle \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \delta u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\beta} u_{\alpha} \rangle + \langle u_{\beta} \delta u_{\alpha} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\alpha} u_{\beta} \rangle + \langle u_{\beta} u_{\alpha} | \frac{1}{r_{12}} | \delta u_{\alpha} u_{\beta} \rangle + \langle u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\beta} \delta u_{\alpha} \rangle \end{aligned}$$

Si vede che per il termine ad un elettrone $\langle \delta u_{\alpha} | h | u_{\alpha} \rangle = \langle u_{\alpha} | h | \delta u_{\alpha} \rangle^*$, mentre per i termini a due elettroni abbiamo che $\langle \delta u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\alpha} u_{\beta} \rangle = \langle u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | \delta u_{\alpha} u_{\beta} \rangle^*$, quindi i termini nelle ultime due righe dell'espressione precedente sono alternatamente l'uno il complesso coniugato (cc) dell'altro, e inoltre, sfruttando il fatto che $(P_{12})^2 = P_{12}^{\dagger} P_{12} = \mathbb{1}$ e che chiaramente $P_{12} \frac{1}{r_{12}} P_{12}^{\dagger} = \frac{1}{r_{12}}$, cioè $[P_{12}, \frac{1}{r_{12}}] = 0$, si ha

$$\langle u_{\beta} \delta u_{\alpha} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\beta} u_{\alpha} \rangle = \langle u_{\beta} \delta u_{\alpha} | P_{12}^{\dagger} P_{12} \frac{1}{r_{12}} P_{12}^{\dagger} P_{12} | u_{\beta} u_{\alpha} \rangle = \langle \delta u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\alpha} u_{\beta} \rangle$$

per cui primo e il secondo sono uguali, come lo sono il terzo ed il quarto. Utilizzando i risultati in (1.8) e (1.9), la variazione $\delta \mathcal{L}$ diviene:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} &= \sum_{\alpha} \langle \delta u_{\alpha} | h | u_{\alpha} \rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \delta u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\alpha} u_{\beta} \rangle - \langle \delta u_{\alpha} u_{\beta} | \frac{1}{r_{12}} | u_{\beta} u_{\alpha} \rangle \\ &\quad - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \langle \delta u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle + \text{cc} = 0 \\ \delta \mathcal{L} &= \sum_{\alpha} \int dq_1 \delta u_{\alpha}(q_1)^* \left\{ h u_{\alpha}(q_1) + \sum_{\beta} (J_{\beta} - K_{\beta}) u_{\alpha}(q_1) - \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} u_{\beta}(q_1) \right\} + \text{cc} = 0 \end{aligned}$$

Ora poichè δu_{α}^* è una variazione arbitraria (come lo è δu_{α} nel complesso coniugato), il termine fra parentesi dovrà essere identicamente nullo; otteniamo

$$\begin{aligned} h u_{\alpha}(q_1) + \sum_{\beta} (J_{\beta} - K_{\beta}) u_{\alpha}(q_1) &= \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} u_{\beta}(q_1) \\ \mathcal{F} |u_{\alpha}\rangle &= \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} |u_{\beta}\rangle \end{aligned}$$

dove abbiamo definito l'operatore di Fock

$$\mathcal{F} = h + \sum_{\beta} (J_{\beta} - K_{\beta})$$

Se applichiamo una trasformazione unitaria che diagonalizzi la matrice $\epsilon_{\beta\alpha}$, sempre possibile perchè hermitiana, otteniamo le *equazioni di Hartree-Fock*

$$\mathcal{F} |u_{\alpha}\rangle = \epsilon_{\alpha} |u_{\alpha}\rangle \quad (1.10)$$

Abbiamo quindi un problema agli autovalori dell'operatore \mathcal{F} , in cui però dobbiamo ricordare che l'operatore \mathcal{F} dipende da J e da K e dunque dagli orbitali stessi come si

vede in (1.8) e (1.9). Gli orbitali $\{u_\alpha\}$ che soddisfano (1.10), dunque le autofunzioni dell'operatore di Fock, costituiscono la migliore stima dello stato fondamentale. Gli autovalori ϵ_α , nonostante abbiano il significato di moltiplicatori di Lagrange, vengono dette energie degli orbitali $\{u_\alpha\}$ in quanto sono legati all'energia E da

$$\begin{aligned}\epsilon_\alpha &= \langle u_\alpha | h + \sum_\beta (J_\beta - K_\beta) | u_\alpha \rangle = \langle u_\alpha | h | u_\alpha \rangle + \sum_\beta \langle u_\alpha | J_\beta - K_\beta | u_\alpha \rangle \\ \text{e in quanto } E &= \sum_\alpha \langle \alpha | h | \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_\beta \langle \alpha \beta | \frac{1}{r_{12}} | \alpha \beta \rangle - \langle \alpha \beta | \frac{1}{r_{12}} | \beta \alpha \rangle \\ &= \sum_\alpha \langle u_\alpha | h | u_\alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \langle u_\alpha | J_\beta - K_\beta | u_\alpha \rangle\end{aligned}$$

abbiamo che se sommiamo su tutti gli orbitali otteniamo

$$E = \sum_\alpha \epsilon_\alpha - \frac{1}{2} \sum_\beta \langle u_\alpha | J_\beta - K_\beta | u_\alpha \rangle \quad (1.11)$$

Vediamo dunque che l'energia totale è la somma delle energie degli orbitali, nelle quali però contiamo l'interazione fra elettroni due volte: in ϵ_α è compresa, in J e K nell'espressione dell'operatore di Fock, l'interazione dell'orbitale u_α con tutti gli altri elettroni negli altri orbitali, in particolare quella con l'orbitale u_β , e in ϵ_β contiamo di nuovo l'interazione $u_\beta - u_\alpha$. Questo spiega perchè per ottenere E da $\sum_\alpha \epsilon_\alpha$ dobbiamo sottrarre i termini di interazione.

1.3 Hartree-Fock per Shell chiuse: *Restricted Hartree-Fock*

Vogliamo adesso convertire (1.10) in un problema agli autovalori nelle sole variabili spaziali. Per fare questo discuteremo il caso, detto di shell chiuse o *Restricted Hartree-Fock* (RHF), in cui consideriamo un sistema composto da un numero N pari di elettroni, e in cui gli orbitali $\{u_\alpha\}$ occupati sono $\frac{N}{2}$ orbitali spaziali³ $\{\psi_i\}_{i=1}^{N/2}$ associati allo spinore con spin up o down $|S = 1/2, m_s = \pm 1/2\rangle \equiv |\pm\rangle$ cioè

$$\begin{aligned}|\Psi_{\mathcal{H}}\rangle &= |u_\alpha(q_1), \dots, u_\eta(q_N)\rangle \\ &= |\psi_1(x_1) |+\rangle_1, \psi_1(x_2) |-\rangle_2, \dots, \psi_{N/2}(x_{N-1}) |+\rangle_{N-1}, \psi_{N/2}(x_N) |-\rangle_N\rangle\end{aligned}$$

Consideriamo un orbitale $u_\alpha(q_1) = \psi_i(x_1) |+\rangle_1$ (i calcoli sono identici con la scelta $|-\rangle$); l'equazione (1.10) diviene

$$\mathcal{F}u_\alpha(q_1) = \epsilon_\alpha u_\alpha(q_1) = \epsilon_\alpha \psi_i(x_1) |+\rangle_1$$

Sfruttiamo l'ortogonalità degli spinori e moltiplichiamo a sinistra (con il significato che ha nella notazione di Dirac) per $\langle + |$

³L'argomento di queste funzioni sarà indicato semplicemente con x_i intendendo la terna di variabili spaziali

$$\begin{aligned}\epsilon_\alpha \psi_i(x_1) {}_1\langle +|+\rangle_1 &= {}_1\langle +|\mathcal{F}|+\rangle_1 \psi_i(x_1) = {}_1\langle +|h + \sum_\beta (J_\beta - K_\beta)|+\rangle_1 \psi_i(x_1) \\ \epsilon_\alpha \psi_i(x_1) &= \{ {}_1\langle +|h|+\rangle_1 + {}_1\langle +|\sum_\beta (J_\beta - K_\beta)|+\rangle_1 \} \psi_i(x_1)\end{aligned}$$

e poichè h non dipende dallo spin nè dagli orbitali si ha

$$\epsilon_\alpha \psi_i(x_1) = h\psi_i(x_1) + {}_1\langle +|\sum_\beta (J_\beta - K_\beta)|+\rangle_1 \psi_i(x_1) \quad (1.12)$$

Guardiamo invece il secondo termine di (1.12) esplicitando J e K

$$\begin{aligned}{}_1\langle +|\sum_\beta (J_\beta - K_\beta)|+\rangle_1 \psi_i(x_1) &= \sum_\beta {}_1\langle +|\int dq_2 |u_\beta(q_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |+\rangle_1 \psi_i(x_1) \\ &\quad - \sum_\beta {}_1\langle +|\int dq_2 u_\beta(q_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) |+\rangle_1 u_\beta(q_1)\end{aligned}$$

ora poichè la somma su β copre tutti gli orbitali, possiamo dividere la somma negli orbitali spaziali con spin up e down, fattorizzando quindi l'integrazione nelle variabili spaziali e di spin

$$\begin{aligned}{}_1\langle +|\sum_\beta (J_\beta - K_\beta)|+\rangle_1 \psi_i(x_1) &= \sum_{j=1,+}^{N/2} \int dx_2 |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_1) {}_1\langle +|+\rangle_1 {}_2\langle +|+\rangle_2 \\ &\quad + \sum_{j=1,-}^{N/2} \int dx_2 |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_1) {}_1\langle +|+\rangle_1 {}_2\langle -|- \rangle_2 \\ &\quad - \sum_{j=1,+}^{N/2} \int dx_2 \psi_j(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j(x_1) {}_2\langle +|+\rangle_2 {}_1\langle +|+\rangle_1 \\ &\quad - \sum_{j=1,-}^{N/2} \int dx_2 \psi_j(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j(x_1) {}_2\langle -|+\rangle_2 {}_1\langle +|- \rangle_1 \\ {}_1\langle +|\sum_\beta (J_\beta - K_\beta)|+\rangle_1 \psi_i(x_1) &= \sum_{j=1}^{N/2} 2 \int dx_2 |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_1) \\ &\quad - \int dx_2 \psi_j(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j(x_1) \quad (1.13)\end{aligned}$$

quindi ridefinendo gli operatori Coulombiano J e di scambio K sulle autofunzioni spaziali come

$$\begin{cases} J_a \psi_b(x_1) = \int dx_2 |\psi_a(x_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_b(x_1) \\ K_a \psi_b(x_1) = \int dx_2 \psi_a(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_b(x_2) \psi_a(x_1) \end{cases} \quad (1.14)$$

e osservando che non c'è motivo per cui l'energia dell'orbitale u_α debba dipendere dallo spin quindi $\epsilon_\alpha = \epsilon_i$, otteniamo

$$\epsilon_i \psi_i(x_1) = \left\{ h + \sum_{j=1}^{N/2} 2J_j - K_j \right\} \psi_i(x_1) = f \psi_i(x_1)$$

che contiene la definizione dell'operatore di Fock per shell chiuse

$$f = h + \sum_{a=1}^{N/2} 2J_a - K_a \quad (1.15)$$

Abbiamo dunque ridotto il problema della minimizzazione del funzionale variazionale alla ricerca delle autofunzioni spaziali $\{\psi_i\}$ dell'operatore f .

Nel caso di shell chiuse, l'energia totale ha espressione

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\alpha} \langle u_{\alpha} | h | u_{\alpha} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \langle u_{\alpha} | J_{\beta} - K_{\beta} | u_{\alpha} \rangle \\ &= \sum_{i=1, +}^{N/2} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle \langle + | + \rangle + \sum_{i=1, -}^{N/2} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle \langle - | - \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1, +}^{N/2} \langle \psi_i | \langle + | \sum_{\beta} (J_{\beta} - K_{\beta}) | + \rangle | \psi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1, -}^{N/2} \langle \psi_i | \langle - | \sum_{\beta} (J_{\beta} - K_{\beta}) | - \rangle | \psi_i \rangle \end{aligned}$$

in cui abbiamo nuovamente separato le somme in orbitali con spin up e down, questa volta ingorando il pedice relativo all'elettrone 1 o 2: difatti sul valor medio sarà indifferente considerare gli h , J e K operatori sulle funzioni di q_1 o q_2 .

Abbiamo già calcolato $\langle + | \sum_{\beta} (J_{\beta} - K_{\beta}) | + \rangle | \psi_i \rangle$ in (1.13) che sarà uguale a $\langle - | \sum_{\beta} (J_{\beta} - K_{\beta}) | - \rangle | \psi_i \rangle$ visto che J e K non dipendono dallo spin, per cui

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \langle \psi_i | 2J_j - K_j | \psi_i \rangle \quad (1.16)$$

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | h + f | \psi_i \rangle \quad (1.17)$$

1.4 Equazioni di Roothaan: problema matriciale

Ora che abbiamo eliminato lo spin, il calcolo delle funzioni che meglio approssimano lo stato fondamentale del sistema è equivalente alla risoluzione delle equazioni integro-differenziali nelle variabili spaziali

$$f \psi_i(x_1) = \epsilon_i \psi_i(x_1) \quad i = 1, \dots, N/2 \quad (1.18)$$

Non essendo risolvibili analiticamente, quello che si fa è approssimare gli orbitali $\{\psi_i\}$ come combinazione lineare di un certo set finito di funzioni⁴ note $\{\phi_{\mu}\}_{\mu=1}^K$

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.19)$$

⁴Alle quali d'ora in avanti riserveremo pedici con lettere greche, non essendoci più ambiguità con orbitali-spin

L'approssimazione risiede nel fatto che il set ha dimensione finita e in generale non è nemmeno costituito di funzioni linearmente indipendenti: sarà dunque importante scegliere le funzioni $\{\phi_\mu\}_{\mu=1}^K$ in modo che una loro combinazione lineare possa correttamente rappresentare degli orbitali. Discuteremo la scelta della base in seguito, seguendo un approccio che ci consentirà di costruire gli orbitali molecolari come combinazioni di orbitali atomici (LCAO-MO). Si capisce da quanto detto che ad un maggior numero K di funzioni, quindi ad una base⁵ più ricca, corrisponda un'approssimazione migliore (chiaramente deve essere $K \geq N/2$).

Introducendo (1.19) nelle equazioni (1.18), si riesce a ridurre il problema ad una relazione algebrica fra matrici:

$$f\psi_i(x_1) = f \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu(x_1) = f \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\mu\rangle = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\mu\rangle$$

Ora moltiplicando a sinistra per $\langle \nu |$ otteniamo

$$\sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \langle \nu | f | \mu \rangle = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \langle \nu | \mu \rangle$$

Definiamo ora la matrice di overlap S con elementi

$$S_{\nu\mu} = \langle \nu | \mu \rangle = \int dx \phi_\nu^*(x) \phi_\mu(x) \quad (1.20)$$

e la matrice di Fock F con elementi

$$F_{\nu\mu} = \langle \nu | f | \mu \rangle = \int dx \phi_\nu^*(x) f \phi_\mu(x) \quad (1.21)$$

Entrambe sono matrici $K \times K$ hermitiane: la matrice S coinciderebbe con l'identità se la base fosse ortonormale, mentre F è semplicemente la rappresentazione matriciale dell'operatore di Fock nella base $\{\phi_\mu\}_{\mu=1}^K$. Con queste definizioni otteniamo le equazioni di Roothaan

$$\sum_{\mu=1}^K F_{\nu\mu} C_{\mu i} = \sum_{\mu=1}^K S_{\nu\mu} C_{\mu i} \epsilon_i \quad i = 1, \dots, N/2$$

che possono essere scritte in modo compatto in forma matriciale

$$FC = SC\epsilon \quad (1.22)$$

Dove C è una matrice $K \times N/2$ che ha nella i -esima colonna i coefficienti della combinazione lineare di ψ_i , mentre la matrice ϵ è una matrice $N/2 \times N/2$ diagonale composta della energie degli orbitali $\epsilon_1, \dots, \epsilon_{N/2}$.

A questo punto il problema della determinazione degli orbitali molecolari $\{\psi_i\}$ e delle energie degli orbitali $\{\epsilon_i\}$ coinvolge la soluzione dell'equazione $FC = SC\epsilon$.

⁵In modo formalmente improprio ci riferiremo al set di funzioni $\{\phi_\mu\}_{\mu=1}^K$ come *base*

1.4.1 Forma della matrice di Fock

Esplicitiamo i termini dell'operatore di Fock per capire come costruire la matrice F ; da (1.15) abbiamo

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \langle \mu | f | \nu \rangle = \langle \mu | h | \nu \rangle + \sum_a^{N/2} \langle \mu | 2J_a - K_a | \nu \rangle \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} \langle \mu | 2J_a - K_a | \nu \rangle \end{aligned}$$

dove abbiamo definito

$$H_{\mu\nu}^{core} = \langle \mu | h | \nu \rangle$$

che, ricordando l'espressione di h

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \frac{Z_B}{|r - R_B|}$$

ha elementi

$$\begin{cases} H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu} \\ T_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int dx \phi_\mu^*(x) \nabla^2 \phi_\nu(x) \\ V_{\mu\nu} = - \int dx \phi_\mu^*(x) \left(\frac{Z_A}{|r - R_A|} + \frac{Z_B}{|r - R_B|} \right) \phi_\nu(x) \end{cases} \quad (1.23)$$

Faremo riferimento agli integrali in (1.23) come integrali ad un elettrone. Dobbiamo invece espandere i termini di interazione (1.14) nella base $\{\phi_\nu\}_{\nu=1}^K$

$$\begin{aligned} \sum_a^{N/2} \langle \mu | 2J_a - K_a | \nu \rangle &= 2 \sum_a^{N/2} \int dx_1 \phi_\mu(x_1)^* \int dx_2 \psi_a(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_a(x_2) \phi_\nu(x_1) \\ &\quad - \sum_a^{N/2} \int dx_1 \phi_\mu(x_1)^* \int dx_2 \psi_a(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(x_2) \psi_a(x_1) \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda, \sigma} C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int dx_1 \phi_\mu(x_1)^* \int dx_2 \phi_\sigma(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(x_2) \phi_\nu(x_1) \\ &\quad - \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda, \sigma} C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int dx_1 \phi_\mu(x_1)^* \int dx_2 \phi_\sigma(x_2)^* \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(x_2) \psi_\lambda(x_1) \end{aligned}$$

Ora scambiando le somme e definendo la matrice densità P

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \quad (1.24)$$

abbiamo

$$\sum_a^{N/2} \langle \mu | 2J_a - K_a | \nu \rangle = \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \left\{ \langle \mu\sigma | \frac{1}{r_{12}} | \nu\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \frac{1}{r_{12}} | \lambda\nu \rangle \right\}$$

Faremo riferimento agli integrali

$$\langle \mu\sigma | \frac{1}{r_{12}} | \nu\lambda \rangle = \int \int dx_1 dx_2 \phi_\mu(x_1)^* \phi_\sigma^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(x_1) \phi_\lambda(x_2) \quad (1.25)$$

come integrali a due elettroni, di cui discuteremo la valutazione in seguito. Abbiamo infine la forma definitiva della matrice di Fock

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left\{ \langle \mu\sigma | \frac{1}{r_{12}} | \nu\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \frac{1}{r_{12}} | \lambda\nu \rangle \right\} \quad (1.26)$$

1.4.2 Ortonormalizzazione della base

Ora vogliamo ridurre l'equazione di Roothaan matriciale (1.22) ad un problema agli autovalori standard. Per fare questo dobbiamo rendere la base $\{\phi_\mu\}$ ortonormale; è sempre possibile trovare una trasformazione X , in generale non unitaria, tale che

$$\begin{cases} \phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \\ \langle \phi'_\mu | \phi'_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \end{cases} \quad (1.27)$$

Per determinare X vediamo la relazione che questa deve avere con la matrice S da:

$$\langle \phi'_\mu | \phi'_\nu \rangle = \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\mu\lambda}^* \langle \lambda | \sigma \rangle X_{\sigma\nu} = \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\mu\lambda}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

ciò deve valere

$$X^\dagger S X = \mathbb{1} \quad (1.28)$$

Poichè S è hermitiana, può essere diagonalizzata tramite una matrice unitaria U

$$U^\dagger S U = s \quad (1.29)$$

Si vede che un modo di ottenere la matrice X che soddisfa (1.28) è tramite

$$X = U s^{-1/2} \quad \text{cioè} \quad X_{ij} = \frac{U_{ij}}{\sqrt{s_j}} \quad (1.30)$$

se inseriamo (1.30) in (1.28) infatti abbiamo

$$X^\dagger S X = (U s^{-1/2})^\dagger S (U s^{-1/2}) = (s^{-1/2})^\dagger U^\dagger S U s^{-1/2} = s^{-1/2} s s^{-1/2} = \mathbb{1}$$

che è quanto richiesto. Si può dimostrare (svolto in [1]) che la matrice s è a elementi positivi, il che garantisce la validità della definizione (1.30).

Ora possiamo utilizzare la trasformazione X per ridurre l'equazione di Roothaan : se supponiamo che X sia invertibile e consideriamo una nuova matrice dei coefficienti C_n legata a C da

$$C_n = X^{-1} C \quad C = X C_n \quad (1.31)$$

sostituendo $C = X C_n$ in (1.22) abbiamo

$$\begin{aligned} F X C_n &= S X C_n \epsilon \quad \text{moltiplicando a sinistra per } X^\dagger \\ (X^\dagger F X) C_n &= (X^\dagger S X) C_n \epsilon \quad \text{definiamo } F_n = X^\dagger F X \end{aligned} \quad (1.32)$$

Otteniamo con (1.28) l'equazione

$$F_n C_n = C_n \epsilon \tag{1.33}$$

che può essere risolta in C_n e in ϵ diagonalizzando F_n ; dunque otterremo la matrice C che risolve l'equazione di Roothan da (1.31)

Capitolo 2

Molecole a due elettroni: implementazione numerica

Passiamo a descrivere nel dettaglio l'applicazione del metodo Hartree-Fock su molecole a due elettroni: discuteremo preliminarmente la scelta della base $\{\phi_\mu\}$ che utilizzeremo, dunque dopo aver delineato l'algoritmo risolutivo, faremo un parallelo fra la teoria descritta nel capitolo 1 e parti dello script Matlab utilizzato. Lo script Matlab è riportato per esteso in appendice B.

2.1 Base minima STO-LG

Non vi è un modo matematico per dedurre la migliore scelta della base $\{\phi_\mu\}$, che invece viene fatta seguendo criteri di praticità, efficienza del codice, e consistenza dei risultati ottenuti. Noi seguiremo un approccio *LCAO – MO* nel quale vogliamo realizzare orbitali molecolari tramite combinazioni lineari di funzioni usate per rappresentare correttamente il caso atomico. Affronteremo il problema di molecole biatomiche a due elettroni utilizzando una funzione di base per ogni atomo : si fa riferimento a questa come ad un *base minima*. Con questa scelta, che consiste appunto nel numero minimo di funzioni possibili per rappresentare l'orbitale molecolare come (1.19), non potremo aspettarci risultati accurati, visto che le stime variazionali di cui disporremo saranno limitate allo spazio delle combinazioni lineari di sole due funzioni, che non è detto contenga la corretta espressione dell'orbitale molecolare; tuttavia la base minima ci consente di fare una trattazione relativamente semplice e di immediata generalizzazione a basi di dimensioni maggiori. Avendo a che fare con due elettroni, dovremo discutere delle funzioni che approssimino gli orbitali *1s* nel caso atomico: queste sono conosciute come *Slater-type orbitals* (STO) e hanno la forma:

$$\phi_{1s}^{SF}(\zeta, r - R_a) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta|r-R_a|} \quad (2.1)$$

cioè non sono altro che le autofunzioni *1s* dell'atomo d'idrogeno con parametro ζ detto esponente dell'orbitale di Slater, che definisce l'estensione dell'orbitale, quindi quanto la carica è delocalizzata. Tali parametri solitamente si determinano proprio eseguendo il metodo HF sugli atomi isolati, ottenendo il valore di ζ che minimizza l'energia.

Queste forniscono buoni risultati nei calcoli atomici, ma nel caso molecolare gli integrali (1.23) e (1.25) coinvolgono prodotti di due o quattro funzioni di base centrate su diversi atomi, che se scelte secondo (2.1) producono espressioni complicate in r del tipo

$$e^{-\zeta_1|r-R_A|}e^{-\zeta_2|r-R_B|}$$

integrabili solo numericamente, con operazioni solitamente dispendiose dal punto di vista del tempo di computazione. Per ovviare a questo problema si sceglie una base di gaussiane che per orbitali $1s$ hanno la forma

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, r - R_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|r-R_A|^2} \quad (2.2)$$

alle quali ci si riferisce con il termine di *primitive*, che poi sarà chiarito. Il vantaggio di questa scelta sta nel fatto che gli integrali che prevedono prodotti di gaussiane (2.2) centrate su diversi nuclei possono essere ridotti a integrali di una signola gaussiana centrata su un punto che giace nella congiungente dei due nuclei infatti

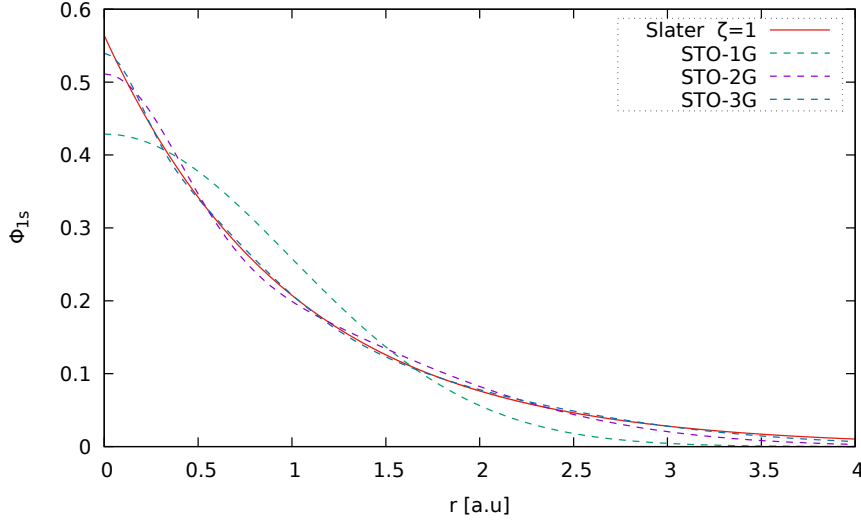
$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{GF}(\alpha, r - R_A)\phi_{1s}^{GF}(\beta, a - R_B) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha(r-R_A)^2} \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\beta(r-R_A)^2} \quad (2.3) \\ &= K_{\alpha\beta} e^{-(\alpha+\beta)\left(r - \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta}\right)^2} \quad \text{con} \quad K_{\alpha\beta} = \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi(\alpha + \beta)}\right)^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}(R_A - R_B)^2} \end{aligned}$$

Questo risultato, che si può facilmente verificare tramite un completamento al quadrato, ci sarà di grande utilità per la valutazione degli elementi di matrice, che poi discuteremo. Lo svantaggio di questa scelta sta nel fatto che le gaussiane non hanno il comportamento funzionale adatto ad approssimare degli orbitali atomici; basta considerare il fatto che, per $r \rightarrow 0$ le gaussiane hanno derivata nulla mentre gli STO hanno derivata finita, e inoltre sappiamo che le autofunzioni radiali idrogenoidi per $r \rightarrow \infty$ devono decrescere come $\sim e^{-Zr}$.

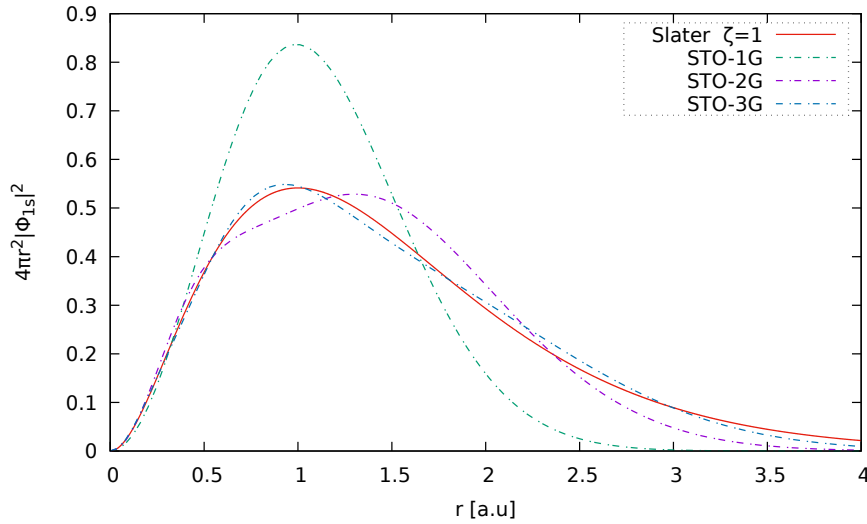
Quello che si fa dunque per mantenere la praticità della valutazione degli integrali e avere una forma funzionale adatta è considerare come funzioni di base delle combinazioni lineari di gaussiane, dette *contrazioni* (CGF), che approssimino le funzioni (STO)

$$\phi_{1s}^{CGF}(r - R_A) = \sum_{i=1}^L d_i \phi_{1s}^{GF}(\alpha_i, r - R_A) \quad (2.4)$$

dove L è la lunghezza della contrazione, e le funzioni che la compongono sono le primitive della contrazione, come avevamo anticipato. Una base che approssima orbitali di Slater con contrazioni L viene detta *STO-LG*. Si vede che al crescere della lunghezza della contrazione, si ha una migliore approssimazione degli orbitali STO



(a) Confronto tra orbitali di Slater 1s e Contrazioni Gaussiani (nucleo nell'origine)



(b) Confronto in termini di densità di carica radiale $4\pi r^2 |\Phi_{1s}|^2$

Figura 2.1. Confronto fra orbitali di Slater e contrazioni realizzate con 1, 2 e 3 gaussiane. Al crescere della lunghezza della contrazione, le gaussiane approssimano meglio gli orbitali atomici

La base che adotteremo sarà una base minima STO-3G, quindi composta di due funzioni centrate su due diversi nuclei, entrambe combinazioni lineari di 3 gaussiane. I parametri per ottenere contrazioni normalizzate sono tabulati in [1]; il metodo con il quale si determinano, che non tratteremo, consiste in un fit sui parametri della contrazione con l'orbitale di Slater in questione massimizzando l'overlap $S = \int dr \phi_{1s}^{STO}(r) \phi_{1s}^{CGF}(r)$; dipendono chiaramente dal tipo di orbitale di Slater che si vuole approssimare. Riportiamo i parametri relativi alla base STO-3G per orbitali

1s dell'idrogeno (atomico), ai quali corrisponde¹ $\zeta a_0 = 1$

α_i^{1s}	d_i^{1s}
0.109818	0.444635
0.405771	0.535328
2.22766	0.15432

Tabella 2.1. Parametri della contrazione STO-3G in unità atomiche per orbitali di Slater 1s con $\zeta a_0 = 1$

Con questi si possono ottenere tutti i coefficienti necessari a realizzare contrazioni 1s per atomi con ζ differente; infatti siccome approssimiamo $e^{-\zeta r} \sim e^{-(\sqrt{\alpha r})^2}$ se passiamo da $\zeta = 1$ a ζ' avremo $\zeta' = \sqrt{\frac{\alpha'}{\alpha_{\zeta=1}}}$ e quindi abbiamo una relazione di scala

$$\alpha'_{\zeta} = \alpha_{\zeta=1} (\zeta')^2 \quad (2.5)$$

mentre i coefficienti d_i dipendono solo dalla lunghezza della contrazione e dal tipo di orbitale. Gli esponenti ζ che ci serviranno sono $\zeta_H a_0 = 1.24$ per l'idrogeno nelle molecole, e $\zeta_{He} a_0 = 2.0925$ per l'elio [1].

2.2 Metodo HF per Idrogeno Molecolare H_2 con Matlab

Discuteremo ora la strategia risolutiva che abbiamo applicato nell'implementazione del metodo Hartree-Fock *Self Consistent Field* e commenteremo lo script Matlab utilizzato per trattare l'idrogeno molecolare H_2 .

2.2.1 Algoritmo Risolutivo

Dobbiamo ora descrivere la procedura con la quale calcoleremo le matrici necessarie alla risoluzione dell'equazione di Roothan. Nonostante siamo riusciti a ridurla ad un problema standard agli autovalori in forma matriciale (1.33), dobbiamo ricordare il fatto che l'equazione

$$FC = SC\epsilon \quad (2.6)$$

è un'equazione non lineare: infatti da (1.21) capiamo che la matrice F dipende dalla matrice densità P e dunque dagli stessi coefficienti C che compaiono in (2.6) quindi

$$F(C)C = SC\epsilon$$

Quello che si fa dunque è risolvere in maniera iterativa: si parte facendo un *guess* iniziale per la matrice dei coefficienti $C^{(0)}$ e dunque per la matrice densità $P^{(0)}$ con il quale costruire la matrice di Fock da (1.21); a questo punto risolviamo l'equazione di Roothan dalla quale otteniamo una nuova matrice $C^{(1)}$ e iteriamo:

$$\begin{cases} F(C^{(0)})C^{(1)} = C^{(1)}S\epsilon \\ F(C^{(i-1)})C^{(i)} = C^{(i)}S\epsilon \quad \text{per } i > 1 \end{cases} \quad (2.7)$$

¹Con a_0 si intende il raggio di Bohr, quindi l'unità atomica di lunghezza

Le iterazioni terminano quando viene soddisfatta una certa condizione di convergenza: solitamente queste consistono nella richiesta che due valori successivi delle energie degli orbitali differiscano per non più di una certa quantità $\delta \ll 1$ oppure che la scarto fra due matrici densità successive di una base K funzioni

$$\left\{ \frac{1}{K^2} \sum_{\mu,\nu} \{P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)}\} \right\}^{1/2}$$

sia trascurabile; in tal senso le equazioni di Hartree-Fock vengono dette equazioni di campo auto-consistente o *Self-consistent-field* (SCF). Prima di discutere l'algoritmo, introduciamo alcune matrici che ci serviranno nella risoluzione del problema: oltre le già discusse S e H^{core} per gli integrali ad un elettrone (1.20) e (1.23), calcoleremo gli integrali a due elettroni (1.25) costruendo una matrice G di elementi

$$G_{\mu\nu\lambda\sigma} = \langle \mu\nu | \frac{1}{r_{12}} | \lambda\sigma \rangle \quad (2.8)$$

Con questa e la matrice densità P costruiremo la matrice di fock F da (1.26) come

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (G_{\mu\sigma\nu\lambda} - \frac{1}{2} G_{\mu\sigma\lambda\nu}) \quad (2.9)$$

Una volta ottenuta la migliore stima variazionale dei coefficienti C che descrivono la funzione d'onda dello stato fondamentale con la procedura iterativa (2.7) appena descritta, potremo calcolare la stima dell'energia variazionale E espandendo nella base $\{\phi_\mu\}$ l'espressione da (1.16):

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | h + f | \psi_i \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i}^* C_{\nu i} (\langle \phi_\mu | h | \phi_\nu \rangle + \langle \phi_\mu | f | \phi_\nu \rangle) \\ E &= \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

a questo punto aggiungiamo la repulsione nucleare trascurata da (1.5) in poi per una data configurazione nucleare, nel caso biatomico completamente definita da R e si ottiene l'energia totale

$$E_{el}(R) = E + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (2.11)$$

autovalore dell'Hamiltoniana elettronica in (1.1) per il valore della distanza internucleare R .

Avendo costruito tutte le matrici e definito tutte le grandezze necessarie, deliniamo l'algoritmo risolutivo per l'implementazione del metodo Hartree-Fock *Self-Consistent Field* per molecole biatomiche a due elettroni in un diagramma a blocchi:

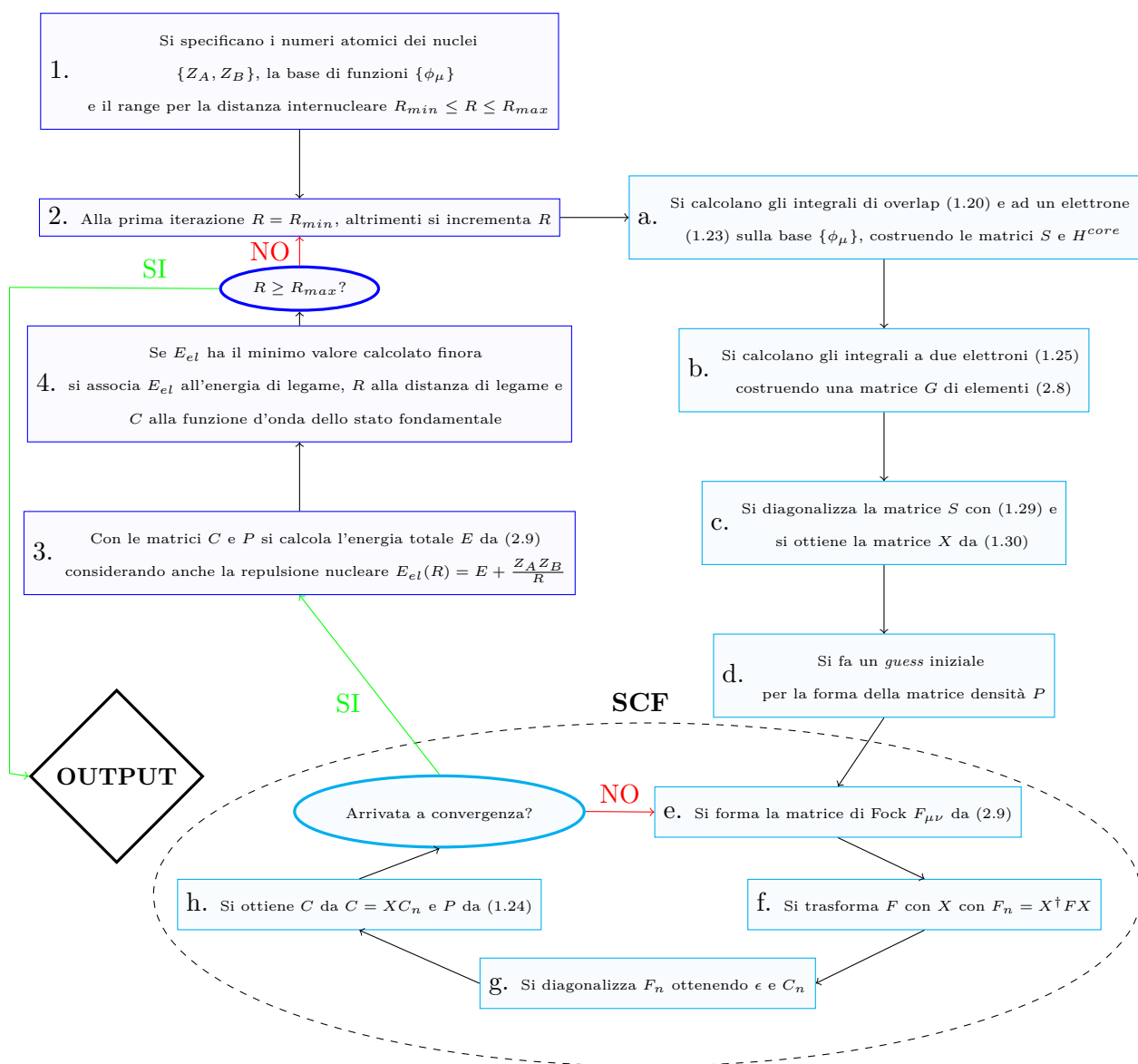


Figura 2.2. Algoritmo per l'implementazione del metodo Hartree-Fock *Self-Consistent Field* per molecole biatomiche a due elettroni: in azzurro indichiamo le operazioni relative al problema elettronico, mentre in blu quelle che riguardano i nuclei

2.2.2 Inizializzazione

In H_2 la nostra base minima è composta di due contrazioni (2.4) identiche, centrate sui due atomi di idrogeno; ne specifichiamo i parametri come discusso nella sezione 2.1, salvandoli nel vettore (1×6) α e nella matrice D (2×6) che poi discuteremo. Specifichiamo inoltre i numeri atomici degli atomi. Queste variabili verranno richiamate dai successivi sot-

```

1  %Inizializzazione
2  alphals=[0.109818 0.405771 2.22766];
3  dcoeff=[0.444635 0.535328 0.154329];
4  zetaH=1.24; %esponente per H molecolare
5  zetaHe=2.0925; %esponente per He molecolare
6  zeta1=zetaH;
7  zeta2=zetaH;
8
9  alpha1=alphals*zeta1^2;
10 alpha2=alphals*zeta2^2;
11 alpha=[ alpha1 alpha2 ];
12

```


toprocessi che discuteremo, che non ne modificheranno il valore.

```

13 Z1=1; %numero atomico 1 nucleo
14 Z2=1; %numero atomico 2 nucleo
15
16 D=[ dcoeff zeros(1,3); zeros(1,3) dcoeff];

```

Decidiamo di inizializzare in maniera generale i parametri della molecola, così rendere lo script applicabile ad altri casi molecolari a due elettroni, definendo i corretti esponenti ζ per gli elementi in esame.

2.2.3 Calcolo degli integrali ad 1 e 2 elettroni

Il grande vantaggio delle funzioni gaussiane consiste nel fatto che, se calcolati su queste ultime, si riesce a dimostrare ([1] e [2]) sfruttando (2.3) che gli integrali di cui abbiamo bisogno per costruire matrici le S , H^{core} e G hanno espressioni² analitiche a meno di integrali noti. Vediamo i termini ad un elettrone:

$$S_{A_\alpha B_\beta} = \int d^3r e^{-\alpha(r-R_A)^2} e^{-\beta(r-R_B)^2} = \left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(R_A-R_B)^2} \quad (2.12)$$

$$T_{A_\alpha B_\beta} = -\frac{1}{2} \int d^3r e^{-\alpha(r-R_A)^2} \nabla^2 e^{-\beta(r-R_B)^2} = \left(3 - \frac{2\alpha\beta}{\alpha+\beta}(R_A-R_B)^2\right) S_{A_\alpha B_\beta} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} V(Z_C, R_C)_{A_\alpha B_\beta} &= - \int d^3r e^{-\alpha(r-R_A)^2} \frac{Z_C}{|r-R_C|} e^{-\beta(r-R_B)^2} \\ &= -\frac{2\pi Z_C}{\alpha+\beta} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(R_A-R_B)^2} F_0 \left\{ (\alpha+\beta) \left| \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha+\beta} - R_C \right| \right\} \end{aligned} \quad (2.14)$$

dove abbiamo introdotto per l'elemento di matrice del potenziale coulombiano la funzione F_0 che è legata alla funzione degli errori erf da

$$F_0(t) = \frac{1}{t^{1/2}} \int_0^{t^{1/2}} dy e^{-y^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{t}} \operatorname{erf}(\sqrt{t}) \quad (2.15)$$

Possiamo con questi termini costruire la matrice H^{core}

$$H_{A_\alpha B_\beta}^{core} = T_{A_\alpha B_\beta} + V(Z_A, R_A)_{A_\alpha B_\beta} + V(Z_B, R_B)_{A_\alpha B_\beta} \quad (2.16)$$

Per ottenere i corretti elementi di matrice normalizzati, bisogna moltiplicarli per i prefattori adeguati delle primitive come in (2.2) Calcoleremo questi elementi su 6 gaussiane che compongono le nostre due funzioni di base, 3 centrate sul nucleo A e 3 sul nucleo B

²con il pedice A_α intendiamo la gaussiana centrata sul nucleo in R_A con esponente α

Cominciamo assegnando la posizione dei nuclei; centriamo le 3 gaussiane della prima contrazione nell'origine, le altre tre sul nucleo a distanza r , il cui valore è assegnato dal ciclo esterno della dinamica nucleare, che poi discuteremo. Creando qualche variabile ausiliaria, calcoliamo gli elementi di matrice secondo le formule (2.12) con i prefattori adatti alla normalizzazione. Il ciclo su j sfrutta la simmetria delle matrici. Una volta costruite le matrici 6×6 T_g , V_g e S_g dobbiamo passare nella base delle contrazioni: per far questo eseguiamo i comandi di cui alle righe 33 e 34:

```

1  Ralpha=[ 0 0 0 r r r ];
2  %Integrali ad un elettrone
3  Sg=ones(6);
4  Tg=ones(6);
5  V1=ones(6);
6  V2=ones(6);
7  Vg=ones(6);
8  for i=1:6
9      for j=1:i
10         gamma=alpha(i)+alpha(j);
11         prod=alpha(i)*alpha(j);
12         Rp=(alpha(i)*Ralpha(i)+alpha(j)*Ralpha(j))/gamma;
13         k=exp(-prod*(Ralpha(i)-Ralpha(j))^2/gamma);
14         %Overlap
15         Sg(i,j)=(4*prod/pi^2)^(0.75)*(pi/gamma)^(1.5)*k;
16         Sg(j,i)=Sg(i,j);
17         %Energia Cinetica
18         Tg(i,j)=Sg(i,j)*prod/gamma*(3-2*prod/gamma...
19         *abs(Ralpha(i)-Ralpha(j))^2);
20         Tg(j,i)=Tg(i,j);
21         %Potenziale sul primo nucleo
22         V1g(i,j)=-Z1*(4*prod/pi^2)^(0.75)*...
23         2*pi/gamma*k*F0(gamma*(Rp-Ralpha(1))^2);
24         V1g(j,i)=V1g(i,j);
25         %Potenziale sul secondo nucleo
26         V2g(i,j)=-Z2*(4*prod/pi^2)^(0.75)*...
27         2*pi/gamma*k*F0(gamma*(Rp-Ralpha(4))^2);
28         V2g(j,i)=V2g(i,j);
29         Vg(i,j)=V1g(i,j)+V2g(i,j);
30         Vg(j,i)=Vg(i,j);
31     end
32 end
33 S=D*Sg*D'; %Passo alle contrazioni
34 Hcore=D*(Tg+Vg)*D';
35 end
36
37 %[...altro codice...]
38 function[I]=F0(t)
39     if t==0
40         I=1;
41     else
42         I=0.5*sqrt(pi/t)*erf(sqrt(t));
43     end
44 end

```

la matrice che esegue la trasformazione $6 \times 6 \rightarrow 2 \times 2$ richiesta è proprio la matrice 2×6 D che abbiamo costruito prima. Per costruire la matrice G da (2.8) svogliamo gli integrali a due elettroni (1.25) sulle gaussiane, con calcoli leggermente più articolati ma che procedono alla stessa maniera e otteniamo

$$\begin{aligned}
 G_{A_\alpha B_\beta C_\gamma D_\delta} &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-\alpha(r_1 - R_A)^2} e^{-\beta(r_2 - R_B)^2} \frac{1}{r_{12}} e^{-\gamma(r_1 - R_C)^2} e^{-\delta(r_2 - R_D)^2} \\
 &= \frac{e^{-\frac{\alpha\gamma}{\alpha+\gamma}(R_A - R_C)^2} e^{-\frac{\beta\delta}{\beta+\delta}(R_B - R_D)^2}}{(\alpha + \gamma)(\beta + \delta)(\alpha + \gamma + \beta + \delta)^{1/2}} 2\pi^{5/2} F_0 \left[\frac{(\alpha + \gamma)(\beta + \delta)}{(\alpha + \gamma + \beta + \delta)} \left(\frac{\alpha R_A + \gamma R_C}{\alpha + \gamma} - \frac{\beta R_B + \delta R_D}{\beta + \delta} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

```

1  %Integrali a due elettroni: notazione con riferimento a <i j |1/r12 | k l >
2  G=zeros(6,6,6,6);
3  for i=1:6
4      for k=1:6
5          for j=1:6
6              for l=1:6
7                  gamma1=alpha(i)+alpha(k);
8                  prod1=alpha(i)*alpha(k);
9                  Rp1=(alpha(i)*Ralpha(i)+alpha(k)*Ralpha(k))/gamma1;
10                 k1=exp(-prod1*(Ralpha(i)-Ralpha(k))^2/gamma1);
11
12                 gamma2=alpha(j)+alpha(l);
13                 prod2=alpha(j)*alpha(l);
14                 Rp2=(alpha(j)*Ralpha(j)+alpha(l)*Ralpha(l))/gamma2;
15                 k2=exp(-prod2*(Ralpha(j)-Ralpha(l))^2/gamma2);
16
17                 %Elemento di matrice repulsione e-e
18                 G(i,j,k,l)=(16*prod1*prod2/pi^4)^(0.75+2*pi^2.5/(gamma1+gamma2*sqrt(gamma1+gamma2)))*k1*k2*...
19                 *F0(gamma1*gamma2/(gamma1+gamma2)*(Rp1-Rp2)^2);
20             end
21         end

```

```

22     end
23 end
24
25 g=zeros(2,2,2,2);
26 for i=1:2
27     for j=1:2
28         for k=1:2
29             for l=1:2
30                 [Dmu,Dnu,Dlambda,Dsigma]=ndgrid(D(i,:),D(j,:),D(k,:),D(l,:));
31                 g(i,j,k,l)=sum(Dmu(:).*Dnu(:).*Dlambda(:).*Dsigma(:).*G(:));
32             end
33         end
34     end
35 end

```

Una volta calcolati gli integrali sulle gaussiane, bisogna passare alla base delle contrazioni; passiamo dalla matrice G $6 \times 6 \times 6 \times 6$ alla matrice g $2 \times 2 \times 2 \times 2$ di nuovo grazie alla matrice D . Questi sono i cicli sui quali il programma impiega più tempo (più del 50% !); alcuni criteri di ottimizzazione che non abbiamo trattato sfruttano le simmetrie degli integrali (1.25) nella costruzione di G (e quindi di g) e sono discussi in [2].

2.2.4 SCF Routine

Abbiamo ora tutti gli elementi per cominciare il processo che caratterizza il metodo Hartree-Fock sviluppato nel precedente capitolo. Tutti le matrici che abbiamo costruito fino ad ora resteranno tali nelle iterazioni, dipendendo esclusivamente dalla base scelta.

Diagonalizziamo ora la matrice di overlap S con `eig` e otteniamo le matrici U e X discusse in 1.4.2; ci serviranno per rendere la base ortogonale e calcolare la matrice dei coefficienti C ad ogni iterazione.

```

1  %Procedura SCF
2  [U,s]=eig(S);
3  overlap=diag(s)';
4  for i=1:2
5      X(i,:)=U(i,:)./sqrt(overlap);
6  end

```

Prima di passare alla discussione del ciclo autoconsistente, guardiamo alle nostre funzioni di base $\{\phi_\mu\}$, cioè le due contrazioni STO-3G, e chiediamoci come saranno fatte le matrici C e P che dovremo costruire e quindi cosa aspettarci dagli orbitali molecolari $\{\psi_i\}$ che vogliamo ricavare: sappiamo che possiamo ottenere le $\{\phi_i\}$ come

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^2 C_{\mu i} \phi_\mu$$

ed avendo una base di 2 funzioni otterremo dalla nostra base 2 orbitali molecolari. Dobbiamo però ricordarci il fatto che tutte le relazioni che abbiamo sviluppato dal paragrafo 1.3 fanno riferimento a sistemi molecolari nei quali consideriamo solo shell chiuse, dunque ogni orbitale spaziale $\{\psi_i\}$ deve essere doppiamente occupato. Nel caso di molecole a due elettroni allora solo uno degli orbitali molecolari ottenuti con il metodo Hartree-Fock rappresenterà la stima variazionale dell'autofunzione spaziale dello stato fondamentale, mentre il secondo viene chiamato "orbitale virtuale"; se guardiamo infatti alla definizione di P in (1.24) vediamo che solo $N/2 = 1$ delle colonne di C , e dunque una sola delle combinazioni lineari delle $\{\phi_\mu\}$ (le due contrazioni) contribuisce all'effettiva densità di carica dello stato.

Come prima cosa, dobbiamo formulare un *guess* per la matrice densità; esi-

```

1  P=ones(2)/(1+S(1,2)); %Guess iniziale

```

stono varie possibilità per questo problema, ed una delle più usate è quella di dare come $P^{(0)}$ una matrice di soli zeri, il che consiste nel non considerare nella prima iterazione le repulsioni elettrone-elettrone nella costruzione della matrice di Fock. Noi abbiamo considerato come matrice iniziale una matrice di soli 1 in analogia al caso più semplice di H_2^+ nel quale, combinando due orbitali 1s si otteneva dal principio variazionale lo stato fondamentale come

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(r - R_A) + \psi_{1s}(r - R_B))$$

nel quale però dobbiamo considerare che le $\{\psi_i\}$ da noi usate non sono ortonormali e allora avremo $C_{11} = C_{21} = \frac{1}{\sqrt{(1+S_{12})}}$. Scegliamo dunque la condizione di convergenza sull'autoconsistenza del risultato in termini del più piccolo autovalore della matrice di Fock, cioè l'energia orbitale del ground state.

Costruiamo allora la matrice di Fock F e procediamo con l'algoritmo; trasformiamo F in F_n secondo (1.4.2), risolviamo l'equazione di Roothan (1.33) diagonalizzando F_n e otteniamo³ i nuovi coefficienti C , dai quali costruiamo la nuova matrice densità P . A questo punto si valuta la condizione di convergenza fissata: se non soddisfatta, si esegue un'ulteriore iterazione.

```

2
3 F=zeros(2);
4 Egs=1;
5 EgsPrec=0;
6 count=0;
7
8 while abs(Egs-EgsPrec)>0.000001 %Condizione di
   convergenza
9   EgsPrec=Egs;
10  count=count+1;
11  for mu=1:2 %Costruisco la matrice di Fock
12    for nu=1:2
13      J=0;
14      for lambda=1:2
15        for sigma=1:2
16          J=J+P(lambda,sigma)*
17            (g(mu,sigma,nu,lambda)
18             ...
19             -0.5*g(mu,sigma,lambda,nu));
20        end
21      end
22      F(mu,nu)=Hcore(mu,nu)+J;
23    end
24  end
25  Fn=X'*F*X; %Trasformo la matrice di Fock
26  [Cn,eps]=eig(Fn); %Diagonalizzo Fn
27  %Mi assicuro che la prima colonna di C sia
   associata
28  %all'autovalore minore e lo assegno a Egs
29  [autoval,perm]=sort(diag(eps));
30  appoggio=Cn;
31  Cn(:,1)=appoggio(:,perm(1));
32  Cn(:,2)=appoggio(:,perm(2));
33  Egs=autoval(1);
34  C=X*Cn; %Ottengo i nuovi
   coefficienti
35  P=2*C(:,1)*C(:,1)'; %Ottengo la nuova
   densita'
36
37 end %Fine SFC

```

³Nelle righe 27-30 aggiungiamo il fatto che la funzione `eig` non restituisca sempre la matrice degli autovalori `eps` impostando l'autovalore più basso sulla prima entrata `eps(1,1)`; in questa maniera ci assicuriamo che alla prima colonna di C $C(:,1)$ sia associato l'autovalore più basso

2.2.5 Configurazione Nucleare

Una volta completata la procedura autoconsistente, abbiamo ottenuto la matrice C che contiene i coefficienti della combinazione lineare (1.19) delle funzioni della base; questa come abbiamo più volte discusso rappresenta la migliore approssimazione variazionale dell'autofunzione della configurazione elettronica di energia minima nelle $\{\phi_\mu\}$. Abbiamo dunque risolto quello che in BO abbiamo definito problema elettronico: quello che vogliamo fare a questo punto è semplicemente ripetere tutte le operazioni svolte finora per diverse distanze nucleari e collezionare i risultati.

Definiamo innanzitutto il range entro il quale vogliamo che la distanza nucleare vari; a questo punto inseriamo il codice discusso finora in un ciclo che ripeta il problema elettronico nel range di distanze nucleari fissato. Completato il ciclo SCF, otteniamo la matrice densità relativa allo stato fondamentale con la quale calcolare l'energia E secondo (2.2.1). Per ottenere l'energia associata al potenziale della dinamica dei nuclei $E_{el}(R)$ descritto in (1.1) dobbiamo ora riaggiungere il termine di repulsione nucleare. Una volta salvati i valori di energia e distanza in `EnergiaBO` e `DistanzaNN` valutiamo l'eventuale configurazione di minimo del potenziale: se, una volta eseguito l'intero script troviamo che `Ebond` coincide

```

1  %Inizializzazione
2  alpha=[0.109818 0.405771 2.22766];
3  %[...]
4  ConfigurazioniTot=100;
5  dr=0.05;
6  rmin=0.45;
7
8  for config=1:ConfigurazioniTot
9      r=rmin+config*dr;
10     %%%Problema elettronico%%
11     Ralpha=[ 0 0 0 r r r ];
12     %Integrali ad un elettrone
13     [...]
14     %Integrali a due elettroni ...
15     [...]
16     %Procedura SFC
17     [...]
18     %Fine SFC
19     %%%Fine problema elettronico%%
20     E=0;
21     E=0.5*sum( P(:).*(Hcore(:)+F(:)));
22
23     EnergiaBO(config)=E+Z1+Z2/r; %Autovalore
        elettronico BO
24     DistanzaNN(config)=r;
25     %Valuto condizione di minimo
26     if EnergiaBO(config)==min(EnergiaBO)
27         Ebond=EnergiaBO(config); %Minimo del
            potenziale
28         Rbond=r; %Pos.ne di equilibrio
29         Cbond=C; %Autofunzione SF nella
            pos.ne di equilibrio
30         E1=Egs; %Energia orbitale
            end
31 end

```

con `EnergiaBO(length(EnergiaBO))` quindi con l'ultima energia ottenuta, vuol dire che il potenziale non ammette minimo e se abbiamo impostato in maniera consistente i valori della distanza nucleare troveremo che la molecola presa in esame tenderà a dissociarsi nei suoi componenti. Nel caso contrario avremo che per un certo valore della distanza nucleare `Rbond` il potenziale $E_{el}(R)$ è minimo e potranno esistere stati legati per la molecola. Salviamo inoltre l'autofunzione nella configurazione di minimo, completamente determinata da `Cbond` e dalle funzioni di base, e l'energia dell'orbitale molecolare `E1`.

Capitolo 3

Risultati

3.1 H_2

Discutiamo i risultati ottenuti eseguendo lo script discusso nel precedente capitolo per la stima variazionale dello stato fondamentale di H_2 con il metodo Hartree-Fock.

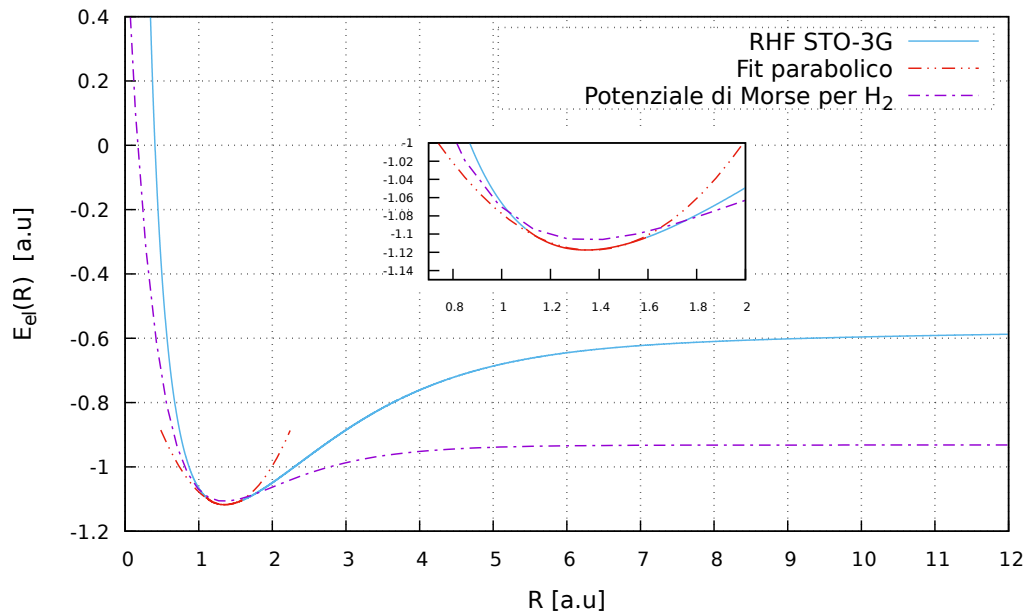


Figura 3.1. Andamento dell'energia elettronica $E_{el}(R)$ a diverse distanze internucleari per H_2 calcolata con il metodo Hartree-Fock: il fit parabolico è stato realizzato sui punti intorno ad $R = 1.3460 a.u.$, riportati in rosso.

Riportiamo in figura 3.1 l'andamento dell'energia elettronica, comprensiva di repulsione nucleare calcolata come descritto in 2.2.5, mettendola a confronto con il potenziale di Morse¹ della forma

$$V_M(R) = D_e \left((1 - e^{-\alpha(R-R_0)})^2 - 1 \right) - E_\infty$$

¹Abbiamo assegnato come valore di E_∞ la somma dell'energia dei singoli atomi di idrogeno separati, calcolati nella nostra base da (1.23) come $2H_{11}^{core}(R \rightarrow \infty)$

con i parametri adeguati proposti per H_2 da [3]. Da una prima ispezione grafica vediamo che il potenziale da noi calcolato ammette una configurazione di minimo per $R = R_0 = 1.3460 \text{ a.u.} = 0.712 \text{ \AA}$, nel quale assume il valore $E_{el}(R_0) = -1.1175 \text{ a.u.} = -30.396 \text{ eV}$ in accordo con quanto calcolato da [1], per cui la molecola prevede una situazione legante, come ci aspettavamo. La forma di $E_{el}(R)$ sembra essere in accordo con un potenziale nucleare entro il quale possano avvenire rotazioni e vibrazioni, ma da un primo confronto con il potenziale di Morse (viola in 3.1) ci accorgiamo come la buca di potenziale calcolata con la base minima STO-3G sia eccessivamente ripida. Infatti, effettuando un fit parabolico sui punti intorno al minimo (rosso in 3.1) otteniamo una frequenza vibrazionale pari a $\nu_0 = 7934.4 \text{ cm}^{-1}$ quindi una lunghezza d'onda di $\lambda_0 = 1.26 \mu\text{m}$ che si colloca correttamente nello spettro infrarosso, ma non confrontabile con quella riportata in [3] pari a $\nu_0 = 4395 \text{ cm}^{-1}$. Più evidente è invece la discrepanza dal modello di Morse per $R \rightarrow \infty$ che consiste in un limite intrinseco del metodo Hartree-Fock per shell chiuse. Infatti per come abbiamo sviluppato i calcoli abbiamo imposto che ognuno degli orbitali spaziali fosse occupato da due elettroni: ma a grandi distanze, quando invece gli orbitali spaziali dovrebbero descrivere i prodotti di dissociazione della molecola, cioè due atomi di idrogeno, appaiono delle inconsistenze dovute al fatto che, anche per $R \rightarrow \infty$ sono presenti delle repulsioni elettrone-elettrone, che complessivamente alzano l'energia. Infatti se eseguiamo lo script per `R=10000` otteniamo

$$H^{core} = \begin{pmatrix} -0.4667 & 0 \\ 0 & -0.4667 \end{pmatrix}; \quad P = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

da cui calcoliamo

$$E_{el}(R \rightarrow \infty) = -0.5460 = 2H_{11}^{core} + \frac{1}{2}P_{11}G_{1111}$$

da cui vediamo che l'energia differisce dal doppio dell'energia dell'idrogeno isolato H_{11}^{core} secondo un termine che corrisponde proprio alla repulsione media fra elettroni nello stesso orbitale atomico secondo (1.25). Capiamo quindi come il metodo *Restricted Hartree-Fock* non sia adatto a descrivere per $R \rightarrow \infty$ molecole biatomiche i cui prodotti di dissociazione non siano shell chiuse.

Più convincenti invece sembrano essere i risultati ottenuti in termini di distanza di legame R_0 e di energia di dissociazione D_0 che calcoliamo, non essendo consistente il limite per $R \rightarrow \infty$ come la differenza fra minimo del potenziale e l'energia dei prodotti di dissociazione

$$D_0 = |E_{el}(R_0) - 2H_{11}^{core}(R \rightarrow \infty)| = 5.01 \text{ eV}$$

Riportiamo i confronti con diverse fonti dei valori da noi ottenuti nella seguente tabella:

	R_0 [Å]	D_0 [eV]	ν_0 [cm^{-1}]
STO-3G Base Minima	0.712	5.01	7934
54-James-and-Coolidge [5]	0.741	4.75	—
STO-3G Base Minima[1]	0.712	4.99	—
(Sperimentali)[3]	0.742	4.75	4395

Tabella 3.1. Confronti numerici tra risultati ottenuti con il metodo Hartree-Fock sulla molecola H_2 e valori calcolati con diverse modalità

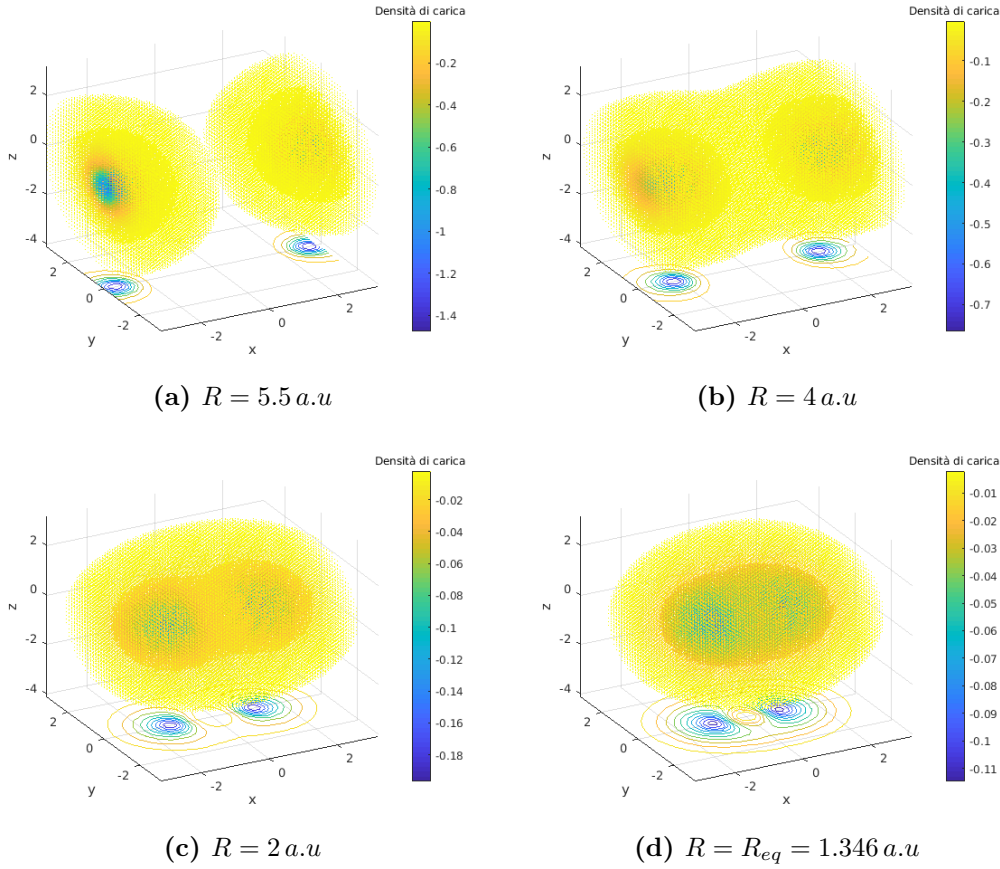


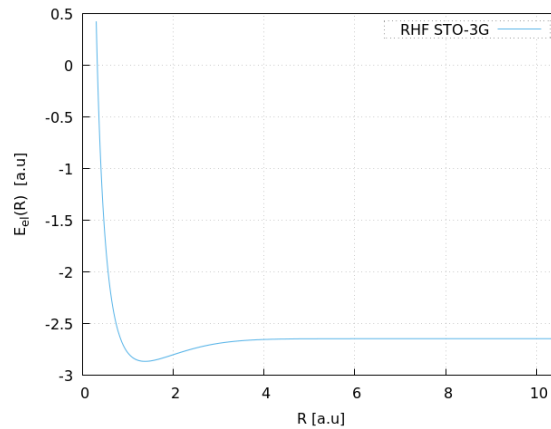
Figura 3.2. Studio della densità di carica elettronica $-r^2|\psi|^2$ (in unità atomiche $\frac{e}{a_0^3}$) dello stato fondamentale di H_2 al variare della distanza internucleare: i colori sono riscaldati su ognuna delle diverse configurazioni ed associano tonalità più fredde a densità di carica maggiori. Riportiamo inoltre una proiezione delle linee di livello del piano $z = 0$

E' interessante inoltre visualizzare la dinamica del legame in termini di densità di carica utilizzando la stima variazionale HF delle funzioni d'onda dello stato fondamentale per diverse distanze internucleari: se avviciniamo i due atomi di idrogeno come in 3.2, riusciamo a vedere come al decrescere della distanza la carica inizi a delocalizzarsi su entrambi i nuclei. Sappiamo che questo comporta uno schermaggio della carica nucleare dunque una diminuzione della repulsione fra i due protoni, che crea una configurazione energeticamente più favorevole, rendendo possibile il legame.

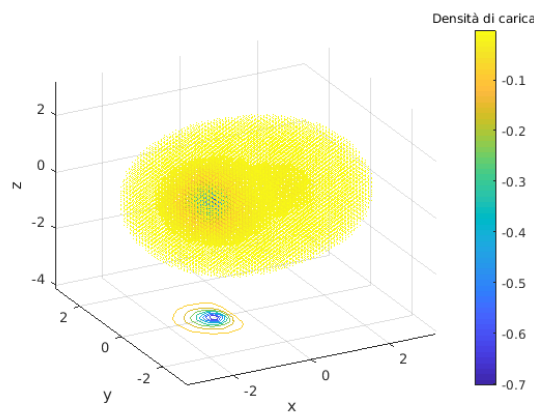
Vediamo inoltre che la carica elettronica nella configurazione di legame R_0 è uniformemente distribuita su tutta la molecola, confermando la natura covalente del legame.

3.2 HeH^+

Per illustrare la generalità della trattazione per le molecole a due elettroni, utilizziamo lo script per il caso di HeH^+ , inizializzando con gli adeguati numeri atomici ed esponenti ζ : riusciamo a prevedere una configurazione di equilibrio della molecola per $R_0 = 1.378 \text{ a.u.} = 0.729 \text{ \AA}$, valore vagamente compatibile con il valore ottenuto da [1] di $R_0 = 0.774 \text{ \AA}$, nella quale la distribuzione di carica è fortemente asimmetrica, come ci si aspetta da un legame ionico di questo tipo.



(a) Energia elettronica al variare della distanza internucleare R



(b) Densità di carica dello stato fondamentale alla distanza di legame $R_0 = 1.378 \text{ a.u.}$

Figura 3.3. Estensione del metodo HF per molecole biatomiche a due elettroni nel caso di HeH^+

Capitolo 4

Conclusioni

Lo scopo di questo elaborato è stato mostrare come il metodo Hartree-Fock consista in un efficace strumento per affrontare problemi molecolari: lo studio di tali sistemi, anche nel semplice caso trattato di molecole biatomiche a due elettroni, si presenta come un problema a molti corpi con potenziali di accoppiamento, che rendono la soluzione dell'equazione di Schrödinger non analiticamente deducibile. Passaggio cruciale sicuramente è la scelta della base, cioè della collezione di funzioni note con le quali realizzare una combinazione lineare che approssimi la funzione d'onda dello stato fondamentale: i risultati che si riescono ad ottenere dipendono chiaramente dalla consistenza di questa scelta, soprattutto in termini del numero di funzioni utilizzate. I criteri con i quali le funzioni di base vengono scelte sono da una parte la velocità di computazione, dall'altra l'accuratezza dei risultati ottenuti, e spesso sono in contrapposizione fra loro. La scelta da noi adottata di una base minima STO-3G rappresenta un compromesso fra questi due criteri che sicuramente ha facilitato il calcolo degli integrali ad uno e due elettroni, al prezzo però di effettuare un calcolo variazionale in cui si hanno come unici parametri liberi nella variazione degli orbitali i soli due coefficienti della combinazione lineare delle funzioni di base. Tale base si è dimostrata adatta per il calcolo della distanza di legame, mentre invece ha fornito risultati insoddisfacenti per quanto riguarda la forma del potenziale descritto dall'energia elettronica e per l'energia di dissociazione, sovrastimata rispetto ai risultati sperimentali. In un eventuale riproposizione del problema, ciò che si può pensare di effettuare è sicuramente un'ottimizzazione del codice Matlab, che nonostante ottenga i risultati richiesti in tempi ragionevoli impiega molto del tempo di esecuzione nei cicli `for` in cui si riempie la matrice con gli integrali a due elettroni e viene trasformata dalla base delle gaussiane alla base delle contrazioni: alcuni algoritmi di ottimizzazione sono discussi in [2], e potrebbero essere di rilevante importanza soprattutto se si vuole estendere il numero K di gaussiane utilizzate visto che tali cicli compiono, con le soluzioni da noi trovate, $\mathcal{O}(K^4)$ operazioni per ogni configurazione nucleare. Oltre ad un'estensione della base ad un maggior numero di gaussiane si potrebbe pensare ad un algoritmo che preveda la variazione dei valori degli esponenti α , ottenendo quindi maggiore generalità nella variazione delle funzioni con cui si vuole approssimare l'orbitale molecolare.

Appendice A

Valori medi del funzionale $E[\Phi]$ del principio variazionale sui determinanti di Slater

Scriviamo il determinante di Slater (1.4) in una forma compatta che può semplificarci il calcolo del valor medio di H_1 e H_2 , i due termini del funzionale $E[\phi]$ espressi in (1.6):

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\eta(q_N)\}$$

Dove l'operatore \mathcal{P}_n è l'operatore che genera l' n -esima (delle $N!$ possibili) permutazione degli indici degli elettroni $1, 2, \dots, N$, mentre p_n è il numero di trasposizioni semplici (scambio di solo 2 indici) necessario per ottenere l' n -esima permutazione. Si indica spesso il prodotto degli elementi sulla diagonale del determinante (1.4) come funzione d'onda di Hartree o prodotto di Hartree

$$\Psi_{\mathcal{H}}(q_1, q_2, \dots, q_N) = u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\eta(q_N)$$

In questa forma riusciamo facilmente a valutare gli elementi di matrice e i valori medi su determinanti di Slater. Verifichiamo intanto come dal fatto che se gli orbitali sono ortonormali allora anche il determinante di Slater lo è:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} (-1)^{p_i + p_j} \int dq_1 \dots dq_N \mathcal{P}_i \{u_\alpha^*(q_1) \dots u_\eta^*(q_N)\} \\ &\quad \times \mathcal{P}_j \{u_\alpha(q_1) \dots u_\eta(q_N)\} \end{aligned}$$

Per ogni permutazione avrò la fattorizzazione di N integrali nelle diverse variabili che contengono ognuno due orbitali, per cui in quanto $\langle u_\mu | u_\lambda \rangle = \delta_{\mu\lambda}$, ogni termine delle somme è zero a meno che tutti gli elettroni non occupino lo stesso orbitale in entrambe le permutazioni i e j . Quindi le due permutazioni devono essere identiche

e $(-1)^{p_i+p_j} = (-1)^{2p_i} = 1$; abbiamo allora

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \Psi \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_i^{N!} \int dq_1 \dots dq_N \mathcal{P}_i \{u_\alpha^*(q_1) \dots u_\eta^*(q_N)\} \mathcal{P}_i \{u_\alpha(q_1) \dots u_\eta(q_N)\} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_i^{N!} 1 = 1\end{aligned}$$

Valutiamo ora il valor medio di H_1

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | h_i | \Psi \rangle = N \langle \Psi | h_1 | \Psi \rangle$$

dove nell'ultima uguaglianza abbiamo sfruttato il fatto che gli elettroni nel determinante sono indistinguibili, quindi ogni valor medio di singolo elettrone deve darci lo stesso risultato; scegliamo di valutare il valor medio sull'operatore h_1 . Ora

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle &= N \frac{1}{N!} \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} (-1)^{p_i+p_j} \int dq_1 \dots dq_N \mathcal{P}_i \{u_\alpha^*(q_1) \dots u_\eta^*(q_N)\} \\ &\quad \times h_1 \mathcal{P}_j \{u_\alpha^*(q_1) \dots u_\eta^*(q_N)\}\end{aligned}$$

in cui h_1 opera solo sulle funzioni della variabile q_1 . In ogni scelta (i, j) delle permutazioni avremo $N-1$ integrali nelle variabili $q_2 \dots q_N$; con argomenti analoghi a prima, riusciamo a capire come gli unici termini non nulli della somma siano quelli in cui gli elettroni $2, \dots, N$ occupano gli stessi orbitali in entrambe le permutazioni i e j . Si capisce come due permutazioni di N elementi con $N-1$ elementi nello stesso ordine sono tutte e solo quelle che hanno tutti ed N gli elementi nello stesso ordine, quindi sono uguali. Di nuovo per $i = j$ abbiamo

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_i^{N!} \int dq_1 \dots dq_N \mathcal{P}_i \{u_\alpha^*(q_1) \dots u_\eta^*(q_N)\} h_1 \mathcal{P}_i \{u_\alpha(q_1) \dots u_\eta(q_N)\}$$

Ai fini del valor medio di h_1 è chiaramente rilevante solo l'orbitale in cui si trova q_1 : nella somma sulle $N!$ permutazioni, l'elettrone 1 occuperà tutti gli N orbitali disponibili; per ogni scelta dell'orbitale in $\{\alpha, \dots, \eta\}$ rimangono $N-1$ orbitali nei quali sistemare i rimanenti $N-1$ elettroni che, fattorizzati nei rispettivi integrali, daranno sempre un fattore pari a 1. Dunque il valor medio di h_1 su ognuno degli orbitali in cui si trova q_1 comparirà $(N-1)!$ volte:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} \left(\int dq_1 u_\alpha^*(q_1) h_1 u_\alpha(q_1) \int dq_2 u_\beta^*(q_2) u_\beta(q_2) \dots \int dq_N u_\eta^*(q_N) u_\eta(q_N) + \right. \\ &\quad \underbrace{\dots}_{(N-1)!-2} + \int dq_1 u_\alpha^*(q_1) h_1 u_\alpha(q_1) \int dq_2 u_\eta^*(q_2) u_\eta(q_2) \dots \int dq_N u_\beta^*(q_N) u_\beta(q_N) \\ &\quad \left. + \int dq_1 u_\beta^*(q_1) h_1 u_\beta(q_1) \dots + \dots \right)\end{aligned}$$

quindi sommando sui possibili orbitali che può occupare q_1 abbiamo

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} (N-1)! \sum_{\alpha}^{\eta} \int dq_1 u_{\alpha}^*(q_1) h_1 u_{\alpha}(q_1) \\ &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | h | \alpha \rangle\end{aligned}$$

indicando ora senza ambiguità l'orbitale u_{α} con la notazione di Dirac $|\alpha\rangle$ e con h l'Hamiltoniana di singolo elettrone.

Passiamo ora a valutare il valor medio di H_2

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \sum_{ij} \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \binom{N}{2} \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$$

dove abbiamo nuovamente sfruttato il fatto che gli elettroni sono indistinguibili e dunque il valor medio su qualsiasi coppia delle $\binom{N}{2}$ possibili deve dare lo stesso risultato. Abbiamo

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{N!} \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} (-1)^{p_i+p_j} \int dq_1 \dots dq_N \mathcal{P}_i \{ u_{\alpha}^*(q_1) \dots u_{\eta}^*(q_N) \} \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} \mathcal{P}_j \{ u_{\alpha}(q_1) \dots u_{\eta}(q_N) \}\end{aligned}$$

Di nuovo i termini diversi da zero sono quelli in cui gli elettroni su cui $\frac{1}{r_{12}}$ non opera, quindi quelli in cui q_3, \dots, q_N , si trovano nello stesso orbitale nelle permutazioni i e j . Ci rimane da sistemare la coppia 1-2 e abbiamo due possibilità: nelle permutazioni i e j gli elettroni 1 e 2 occupano la stessa posizione e allora $i = j$, oppure nella permutazione j gli elettroni 1 e 2 sono scambiati di posto rispetto alla permutazione i ma allora $\mathcal{P}_j = -P_{12}\mathcal{P}_i$ dove P_{12} è la trasposizione che scambia gli elettroni 1 e 2; il segno meno è dovuto proprio al fatto che \mathcal{P}_j è realizzata con una trasposizione in più rispetto a \mathcal{P}_i . Possiamo allora scrivere:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle &= \frac{1}{2(N-2)!} \sum_i^{(N)!} \int dq_1 \dots dq_N \mathcal{P}_i \{ u_{\alpha}^*(q_1) \dots u_{\eta}^*(q_N) \} \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \mathcal{P}_i \{ u_{\alpha}(q_1) \dots u_{\eta}(q_N) \}\end{aligned}$$

Anche qui per ogni coppia (μ, ν) di orbitali occupati da 1 e 2 avremo $N-2$ scelte per $N-2$ elettroni che daranno tutte un fattore moltiplicativo 1, quindi il valor medio di $\frac{1}{r_{12}}$ sulla stessa coppia (μ, ν) comparirà $(N-2)!$ volte; sommiamo allora su tutte le scelte di (μ, ν) :

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \frac{(N-2)!}{2(N-2)!} \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \int dq_1 dq_2 u_{\mu}^*(q_1) u_{\nu}^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) u_{\mu}(q_1) u_{\nu}(q_2)$$

Otteniamo infine¹

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \langle \mu\nu | \frac{1}{r_{12}} | \mu\nu \rangle - \langle \mu\nu | \frac{1}{r_{12}} | \nu\mu \rangle$$

¹La restrizione $\mu \neq \nu$ non è più necessaria in quanto quando $\mu = \nu$ i due termini si annullano

dove con il primo pedice nel bra e del ket indichiamo l'orbitale occupato dal primo elettrone, cioè $|\mu\nu\rangle = u_\mu(q_1)u_\nu(q_2)$.

Il termine $J_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \frac{1}{r_{12}} | \mu\nu \rangle$ è l'elemento di matrice dell'operatore Coulombiano definito proprio in (1.8) mentre $K_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \frac{1}{r_{12}} | \nu\mu \rangle$ è l'elemento di matrice dell'operatore di scambio definito in (1.9).

Appendice B

Matlab Script

```

1  %Inizializzazione
2  alpha=[0.109818 0.405771 2.22766];
3  dcoeff=[0.444635 0.535328 0.154329];
4  zetaH=1.24; %esponente per H molecolare
5
6  zeta1=zetaH;
7  zeta2=zetaH;
8
9  alpha1=alpha*zeta1^2;
10 alpha2=alpha*zeta2^2;
11 alpha=[ alpha1 alpha2 ];
12
13 Z1=1; %numero atomico 1 nucleo
14 Z2=1; %numero atomico 2 nucleo
15
16 D=[ dcoeff zeros(1,3); zeros(1,3) dcoeff];
17
18 ConfigurazioniTot=100;
19 dr=0.05;
20 rmin=0.45;
21
22 for config=1:ConfigurazioniTot
23     r=rmin+config*dr;
24     %%%Problema elettronico%%%
25     Ralpha=[ 0 0 0 r r r ];
26
27     %Integrali ad un elettrone
28     Sg=ones(6);
29     Tg=ones(6);
30     V1=ones(6);
31     V2=ones(6);
32     Vg=ones(6);
33     for i=1:6
34         for j=1:i
35             gamma=alpha(i)+alpha(j);
36             prod=alpha(i)*alpha(j);
37             Rp=(alpha(i)*Ralpha(i)+alpha(j)*Ralpha(j))/gamma;
38             k=exp(-prod*(Ralpha(i)-Ralpha(j))^2/gamma);
39             %Overlap
40             Sg(i,j)=(4*prod/pi^2)^(0.75)*(pi/gamma)^(1.5)*k;
41             Sg(j,i)=Sg(i,j);
42             %Energia Cinetica
43             Tg(i,j)=Sg(i,j)*prod/gamma*(3-2*prod/gamma*abs(Ralpha(i)-Ralpha(j))^2);
44             Tg(j,i)=Tg(i,j);
45             %Potenziale sul primo nucleo
46             V1g(i,j)=-Z1*(4*prod/pi^2)^(0.75)*2*pi/gamma*k*F0(gamma*(Rp-Ralpha(1))^2);
47             V1g(j,i)=V1g(i,j);
48             %Potenziale sul secondo nucleo
49             V2g(i,j)=-Z2*(4*prod/pi^2)^(0.75)*2*pi/gamma*k*F0(gamma*(Rp-Ralpha(4))^2);
50             V2g(j,i)=V2g(i,j);
51             Vg(i,j)=V1g(i,j)+V2g(i,j);
52             Vg(j,i)=Vg(i,j);
53         end
54     end
55     S=D*Sg*D'; %Passo alle contrazioni
56     Hcore=D*(Tg+Vg)*D';
57     %Integrali a due elettroni ...
58     G=zeros(6,6,6,6);
59     for i=1:6
60         for k=1:6
61             for j=1:6
62                 for l=1:6

```

```

63     gamma1=alpha(i)+alpha(k);
64     prod1=alpha(i)*alpha(k);
65     Rp1=(alpha(i)*Ralpha(i)+alpha(k)*Ralpha(k))/gamma1;
66     k1=exp(-prod1*(Ralpha(i)-Ralpha(k))^2/gamma1);
67
68     gamma2=alpha(j)+alpha(l);
69     prod2=alpha(j)*alpha(l);
70     Rp2=(alpha(j)*Ralpha(j)+alpha(l)*Ralpha(l))/gamma2;
71     k2=exp(-prod2*(Ralpha(j)-Ralpha(l))^2/gamma2);
72
73     %Elemento di matrice repulsione e-e
74     G(i,j,k,l)= (16*prod1*prod2/pi^4)^0.75*2*pi^2.5/(gamma1*gamma2*sqrt(gamma1+gamma2))*k1*k2...
75     *F0(gamma1*gamma2/(gamma1+gamma2)*(Rp1-Rp2)^2);
76
77         end
78     end
79 end
80
81
82
83 g=zeros(2,2,2,2);
84
85 for i=1:2
86     for j=1:2
87         for k=1:2
88             for l=1:2
89                 [Dmu,Dnu,Dlambda,Dsigma]=ndgrid(D(i,:),D(j,:),D(k,:),D(l,:));
90                 g(i,j,k,l)= sum(Dmu(:).*Dnu(:).*Dlambda(:).*Dsigma(:).*G(:));
91             end
92         end
93     end
94 end
95 %Procedura SFC
96 [U,s]=eig(S);
97 overlap=diag(s)';
98 for i=1:2
99     X(i,:)=U(i,:)/sqrt(overlap);
100 end
101
102
103
104 P=ones(2)/(1+S(1,2)); %Guess iniziale
105
106 F=zeros(2);
107 Egs=1;
108 EgsPrec=0;
109 count=0;
110
111 while abs(Egs-EgsPrec)>0.000001 %Condizione di convergenza
112     EgsPrec=Egs;
113     count=count+1;
114     for mu=1:2 %Costruisco la matrice di Fock
115         for nu=1:2
116             J=0;
117             for lambda=1:2
118                 for sigma=1:2
119                     J=J+P(lambda,sigma)*(g(mu,sigma,nu,lambda)-0.5*g(mu,sigma,lambda,nu));
120                 end
121             end
122             F(mu,nu)=Hcore(mu,nu)+J;
123         end
124     end
125
126     Fn=X'*F*X; %Trasformo la matrice di Fock
127     [Cn,eps]=eig(Fn); %Diagonalizzo Fn
128     %Mi assicuro che la prima colonna di C sia associata
129     %all'autovalore minore e lo assegno a Egs
130     [autoval,perm]=sort(diag(eps));
131     appoggio=Cn;
132     Cn(:,1)=appoggio(:,perm(1));
133     Cn(:,2)=appoggio(:,perm(2));
134     Egs=autoval(1);
135     C=X*Cn; %Ottengo i nuovi coefficienti
136     P=2*C(:,1)*C(:,1)'; %Ottengo la nuova densita'
137
138 end %Fine SFC
139
140 %%%Fine problema elettronico%%
141 E=0;
142 E=0.5*sum(P(:).*(Hcore(:)+F(:)));
143
144 EnergiaBO(config)=E+Z1*Z2/r; %Autovalore elettronico BO
145 DistanzaNN(config)=r;
146 %Valuto condizione di minimo
147 if EnergiaBO(config)==min(EnergiaBO)
148     Ebond=EnergiaBO(config); %Minimo del potenziale
149     Rbond=r; %Pos.ne di equilibrio
150     Chond=C; %Autofunzione SF nella pos.ne di equilibrio
151     El=Egs; %Energia orbitale end
152 end

```

```
153 end
154 %OUTPUT
155 plot(DistanzaNN,EnergiaBO,'o');
156 xlabel('Distanza internucleare [a.u.]');
157 ylabel('Energia elettronica [a.u.]');
158
159 function[I]=F0(t)
160     if t==0
161         I=1;
162     else
163         I=0.5*sqrt(pi/t)*erf(sqrt(t));
164     end
165 end
```


Bibliografia

- [1] Szabo A., Ostlund N.S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan, 1982.
- [2] Thijssen J.M., *Computational Physics*, Cambridge University Press, 2007.
- [3] Bransden B.H., Joachain C. J., *Physics of atoms and molecules*, Prentice Hall, 2003.
- [4] Picasso L.E, *Lezioni di Meccanica Quantistica*, Edizioni ETS, 2015
- [5] Kołos W , J. Wolniewicz L. , *Potential Energy Curves for the $1\Sigma g+$, $3\Sigma u+$, and $1\Pi u$ States of the Hydrogen Molecule*,1965, The Journal of Chemical Physics. 43. 2429-2441. 10.1063/1.1697142.