



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## Il Metodo di Hartree-Fock applicato ai Ground States atomici

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

Candidato

Manuel Loparco  
Matricola 1704749

Relatore  
Prof. Tullio Scopigno

Correlatore  
Dr. Carino Ferrante

Anno Accademico 2017/2018

---

**Il Metodo di Hartree-Fock applicato ai Ground States atomici**  
Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2018 Manuel Loparco. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con  $\text{\LaTeX}$  e la classe Sapthesis.

Versione: 24 ottobre 2018

Email dell'autore: [loparco.1704749@studenti.uniroma1.it](mailto:loparco.1704749@studenti.uniroma1.it)

*Dedicato a  
Nonno Sergio  
e Nonno Vittorio*



## Ringraziamenti

*Questo lavoro non sarebbe stato possibile senza il prezioso aiuto e i consigli del Professor Tullio Scopigno, che ha acceso in me l'interesse verso l'argomento già durante il corso di Struttura della Materia, e del Dottor Carino Ferrante, che ha seguito le ultime fasi cruciali dello sviluppo di questo elaborato.*

*Ringrazio inoltre il Dottor Malte Lange, che mi ha autorizzato ad utilizzare il software sviluppato da lui su cui si basa l'ultimo capitolo di questa tesi.*

*Questa tesi è il culmine di un'esperienza triennale che non si sarebbe potuta compiere senza il costante supporto di tutta la mia famiglia, in particolare di Mamma, Papà, Greta e le preziose Nonna Cia e Nonna Mela.*

*Ringrazio chi mi ha accompagnato in questa esperienza, i miei colleghi Giorgia, Dario, Simone, Giovanni, Alice, Matteo, Betta, Nicola.*

*Ringrazio gli amici di una vita, Paso, Sara, Lucio, Marta, Tino, Angie, Pippo.*

*Ringrazio chi mi ha supportato con tanta pazienza in questi ultimi frenetici momenti, Roman, Andrea, Violeta e Isabel.*

# Indice

<b>Sommario</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introduzione al Metodo del Campo Autoconsistente (SCF)</b>	<b>1</b>
1.1 L'equazione di Schrödinger e gli atomi idrogenoidi . . . . .	1
1.2 Hartree e il Campo Autoconsistente (SCF) . . . . .	2
1.2.1 I limiti del metodo di Hartree . . . . .	3
1.3 Il Principio Variazionale . . . . .	5
1.3.1 Dimostrazione . . . . .	5
1.3.2 Set di funzioni di base . . . . .	6
<b>2 Le Equazioni di Hartree-Fock</b>	<b>9</b>
2.1 Il Valore Medio dell'Hamiltoniana Multielettronica . . . . .	9
2.2 Applicazione del Principio Variazionale . . . . .	13
2.2.1 Valutazione dell'Energia Totale Atomica . . . . .	16
<b>3 Il Metodo di Hartree-Fock Ristretto (RHF)</b>	<b>17</b>
3.1 Le Equazioni di Roothaan . . . . .	18
<b>4 Applicazione al Calcolo di Ground States Atomici</b>	<b>22</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>27</b>
<b>Appendice</b>	
<b>Le Regole Empiriche di Slater</b>	<b>28</b>

# Sommario

Il metodo di Hartree-Fock è stato uno strumento fondamentale nel campo della fisica atomica e molecolare. Esso è stato uno dei primi modelli *ab initio* che producesse predizioni sulle energie e sulle autofunzioni elettroniche di atomi e molecole. In questo lavoro sono stati riassunti i punti salienti del metodo, che era stato inizialmente introdotto nel corso di Struttura della Materia. Adoperando gli strumenti e la notazione che abbiamo imparato durante tale corso, è stata approfondita la dimostrazione che porta alle equazioni di Hartree-Fock, ed è stato utilizzato un codice open-source per valutare in maniera diretta le potenzialità e i limiti di tale modello. Usando tale codice sono state ricavate le energie degli stati fondamentali dei primi elementi della tavola periodica. Si è effettuato infine un confronto con i valori sperimentali presi da un database, evidenziando i punti di forza e le debolezze del metodo di Hartree-Fock.

Segue il riassunto di ogni capitolo e le referenze che sono state consultate nella loro elaborazione.

Nel capitolo 1 viene introdotta l'equazione di Schrödinger che descrive un atomo circondato da  $n$  elettroni[1] e viene presentato qualitativamente il metodo risolutivo elaborato da Hartree[2], insieme ai suoi limiti. Infine è descritto il contributo di Slater e Fock all'evoluzione di tale metodo.

Nel capitolo 2 viene dimostrato il principio variazionale[1] e vengono introdotte le funzioni di base che vengono più comunemente utilizzate nell'applicazione del metodo di Hartree-Fock[3][4].

Nel capitolo 3 vengono dimostrate le equazioni di Hartree-Fock ricavando l'espressione del valore medio dell'Hamiltoniana multielettronica su un generico determinante di Slater[5] e applicandovi il principio variazionale[2].

Nel capitolo 4 vengono presentati il metodo di Hartree-Fock ristretto e le equazioni di Roothaan[6]. Viene inoltre introdotto il software che è stato sfruttato per un'applicazione pratica del metodo[7]. Sono stati raccolti i valori delle energie totali calcolati computazionalmente e quelli sperimentali[8] per i primi elementi della tavola periodica, analizzando gli scarti relativi per ognuna delle tre basi di partenza utilizzabili con il software in questione. Nell'appendice è presentato un approfondimento sulle regole empiriche di Slater[10]





## Capitolo 1

# Introduzione al Metodo del Campo Autoconsistente (SCF)

### 1.1 L'equazione di Schrödinger e gli atomi idrogenoidi

Nel 1926 Erwin Schrödinger pubblicò la sua illustre equazione e determinò una tappa fondamentale nell'evoluzione della meccanica quantistica. Basandosi sull'ipotesi di De Broglie riguardante la natura ondulatoria della materia, egli sviluppò il formalismo delle funzioni d'onda e riconobbe che, se veramente la distribuzione di probabilità di una particella in uno stato legato fosse descrivibile da un'onda, allora essa potrebbe assumere solo determinate forme, analogamente ad una corda vincolata agli estremi che può vibrare solo in determinati modi. L'equazione agli autovalori che tale distribuzione di probabilità deve soddisfare, detta equazione di Schrödinger, è la seguente:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Dove  $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]$  è l'Hamiltoniana del sistema.

Una delle applicazioni più interessanti di tale equazione è lo studio della configurazione degli orbitali atomici e delle loro energie. L'unica equazione di Schrödinger risolvibile esplicitamente in questo campo di studi, però, è quella relativa ad atomi di nucleo con carica  $Z$  attorno ai quali orbita un singolo elettrone - detti atomi idrogenoidi. Per tali atomi infatti l'equazione di Schrödinger (trascurando effetti relativistici e di accoppiamento tra momento angolare e spin) ha il seguente aspetto:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Dove ci si è spostati nel sistema di riferimento del centro di massa e si è ignorato il moto puramente traslazionale dell'origine.

Il potenziale Coulombiano, essendo centrosimmetrico, implica per il sistema l'indipendenza della variabile radiale da quelle angolari, portando alla possibilità di separare le autofunzioni in una parte appunto radiale ed una angolare. Tutte le autofunzioni di tale Hamiltoniana sono generalizzate dunque come segue:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.3)$$

Dove  $Y_l^m(\theta, \phi)$  sono le armoniche sferiche, mentre la parte radiale è come segue:

$$R_{nl}(r) = - \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} e^{-\frac{\rho(r)}{2}} \rho(r)^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho(r)) \quad (1.4)$$

Dove  $a_0 = 0.529\text{\AA}$  è la costante nota come raggio di Bohr,  $\rho(r) = 2Zr/na_0$ ,  $L_i^j$  sono i polinomi di Laguerre.

Quando si considera la presenza di più di un solo elettrone il sistema di equazioni si complica. Ogni elettrone infatti risente della presenza degli altri. Per ognuno di essi comparirà nell'Hamiltoniana l'energia Coulombiana data dall'interazione con tutti gli altri elettroni. Passiamo per semplicità nel sistema di unità atomiche ed osserviamo l'Hamiltoniana di un atomo con nucleo di carica  $Z$  circondato da  $n$  elettroni:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i<j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

Tale Hamiltoniana non è esprimibile come somma delle Hamiltoniane di ogni singolo elettrone. Nell'espressione infatti compaiono i termini  $\frac{1}{r_{ij}}$  che accoppiano tra loro ogni elettrone con tutti gli altri. Se le Hamiltoniane non possono essere separate tra loro, allo stesso modo non possono esistere autofunzioni di singolo elettrone. La risoluzione dell'Hamiltoniana è ovvero un problema a molti corpi, irrisolvibile in maniera esatta.

## 1.2 Hartree e il Campo Autoconsistente (SCF)

Proprio al fine di superare questo problema, Douglas Hartree, un anno dopo la pubblicazione dei lavori di Schrödinger, propone un metodo risolutivo approssimativo. Attraverso alcune ipotesi semplificative egli separa le Hamiltoniane elettroniche e sviluppa un processo iterativo che, partendo da un set di funzioni scelte opportunamente, fa convergere tale set verso le autofunzioni di tali Hamiltoniane, ottenendo valori di energia elettronica totale molto vicini a quelli sperimentali. Il metodo di Hartree si basa sui seguenti assunti:

- Vale il principio variazionale. Preso uno stato generico, il valore medio dell'energia calcolato su tale stato è limitato inferiormente dall'autovalore dello stato fondamentale.
- In ognuna delle Hamiltoniane elettroniche, al posto della componente di potenziale data da  $\sum_j \frac{1}{r_{ij}}$ , si considera un *potenziale efficace*: per disaccoppiare tra loro le Hamiltoniane, nella considerazione dell'*i-esimo* elettrone Hartree media i contributi dati al potenziale da tutti gli altri elettroni.
- Per le molecole vale l'approssimazione di Born-Oppenheimer: gli autovalori elettronici vengono calcolati in funzione delle coordinate dei nuclei. Successivamente si risolve l'Hamiltoniana nucleare, in cui l'autovalore elettronico

al variare della distanza internucleare svolge il ruolo di energia potenziale. L'ipotesi fisica sottostante è che il moto nucleare sia quasistatico rispetto a quello elettronico, e che dunque le autofunzioni elettroniche abbiano il tempo di riconfigurarsi al variare della distanza internucleare.

Dati questi assunti il procedimento si sviluppa come segue:

- Ogni elettrone viene descritto in partenza con una combinazione lineare a coefficienti parametrizzati di funzioni d'onda di base.
- Per ogni elettrone si calcola il campo medio risultante da una prima guess di combinazioni lineari scelte per le funzioni d'onda degli altri elettroni
- Si applica il principio variazionale: si trovano i valori dei parametri che minimizzano il valore medio dell'energia. In tal modo si trovano nuove funzioni d'onda che descrivono ogni elettrone.
- Il processo si ripete: le nuove autofunzioni generano un campo medio diverso dalla guess iniziale. Calcolandolo si riapplica il principio variazionale e si trovano le nuove funzioni d'onda che minimizzano l'energia. Reiterando il processo più volte si arriva con sempre maggiore accuratezza alle reali autofunzioni dell'Hamiltoniana.

### 1.2.1 I limiti del metodo di Hartree

Tale metodo si basa su varie approssimazioni, che implicano dei limiti sui risultati quantitativi delle sue applicazioni. Innanzitutto esso trascura completamente gli effetti relativistici e l'accoppiamento tra momento angolare e spin.

Inoltre il metodo di Hartree non rispetta di per sé il principio di Pauli, dato che l'autofunzione complessiva del sistema sarebbe data dal semplice prodotto delle autofunzioni di ogni elettrone. È qui che intervengono Slater e Fock nel 1930 proponendo di imporre tale principio stabilendo che l'autofunzione complessiva debba essere un determinante di Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) & \phi_\beta(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \\ \phi_\alpha(\mathbf{r}_2) & \phi_\beta(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_\nu(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \phi_\alpha(\mathbf{r}_n) & \phi_\beta(\mathbf{r}_n) & \dots & \phi_\nu(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

Dove le lettere greche rappresentano lo stato occupato dagli elettroni (incluso lo spin), mentre i numeri indicizzano gli elettroni stessi.

Ricordiamo che utilizzare un determinante di Slater come autofunzione di prova ci assicura antisimmetria e principio di Pauli:

- Antisimmetria perché ogni riga della matrice di Slater rappresenta una particella, e sappiamo che il determinante di una matrice è antisimmetrico per scambio di righe.
- Principio di Pauli perché il determinante di una matrice con due righe uguali (due particelle che occupano lo stesso stato quantistico) è nullo.

Di seguito verrà riportata una descrizione dettagliata del metodo partendo dalla dimostrazione del principio variazionale.

## 1.3 Il Principio Variazionale

Lo stato fondamentale di un sistema quantistico è per definizione l'autostato dell'Hamiltoniana che assume valore energetico minimo. Tutti gli altri stati dunque avranno un valore medio di energia (o valore esatto di energia se sono autostati dell'Hamiltoniana) superiore all'autovalore dello stato fondamentale. Il metodo variazionale consiste nel prendere uno stato di prova parametrizzato da alcuni coefficienti, e minimizzare il valore medio di energia calcolato su tale funzione di prova. Più il valore medio risultante sarà vicino all'autovalore del ground state, più l'autofunzione si avvicinerà a quella corretta.

### 1.3.1 Dimostrazione

Prendiamo uno stato generico  $|\Psi\rangle$  e scriviamolo nella base degli autovettori dell'Hamiltoniana  $|E_n\rangle$ .

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n |E_n\rangle \quad (1.7)$$

Il valore medio dell'Hamiltoniana calcolato su questo stato allora sarà

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \sum_{n'=0}^{\infty} \langle E_{n'}| a_{n'}^* H \sum_{n=0}^{\infty} a_n |E_n\rangle \quad (1.8)$$

Ora sfruttando il fatto che il set  $|E_n\rangle$  è formato da autovettori dell'Hamiltoniana, possiamo far entrare l'Hamiltoniana nella sommatoria su  $n$  e applicarla agli autovettori estraendo gli autovalori  $E_n$  corrispondenti.

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \sum_{n'=0}^{\infty} \langle E_{n'}| a_{n'}^* \sum_{n=0}^{\infty} a_n E_n |E_n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 E_n \quad (1.9)$$

Dove ho sfruttato il fatto che autovettori corrispondenti ad autovalori diversi di una matrice hermitiana sono ortogonali tra loro, e dunque  $\langle E_{n'}|E_n\rangle = \delta_{nn'}$ .

Ora per la definizione stessa dello stato fondamentale vale la seguente maggioranza per gli autovalori:

$$E_n \geq E_0 \quad \text{per } n = 1, \dots, N \quad (1.10)$$

Che nel nostro caso si traduce in:

$$\sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 E_n \geq \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 E_0 = E_0 \left( \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 \right) = E_0 \quad (1.11)$$

Dove ho sfruttato l'ipotesi di normalizzazione del vettore iniziale  $|\Psi\rangle$ . Per finire, unendo i risultati della (1.9) e della (1.11) otteniamo:

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle \geq E_0 \quad (1.12)$$

Abbiamo dunque trovato un limite inferiore al valore medio dell'Hamiltoniana. Prendendo uno stato generico e minimizzando tale valore medio allora, ci avviciniamo allo stato fondamentale e al suo autovalore. Analizziamo ora come scegliere lo stato generico di partenza.

### 1.3.2 Set di funzioni di base

Per applicare il metodo variazionale bisogna partire dalla forma più generale che possiamo dare all'autofunzione di prova. Decidiamo allora di sfruttare il fatto che una qualsiasi funzione può essere descritta correttamente come combinazione lineare di una base completa di funzioni. Nella pratica però lavorare con infinite funzioni richiederebbe un potere computazionale infinito. Di conseguenza occorre scegliere un set finito di funzioni di base le cui combinazioni lineari possono approssimativamente descrivere le autofunzioni corrette. L'applicazione del principio variazionale consisterà dunque in una variazione dei coefficienti di tali combinazioni lineari, lasciando le funzioni di base intatte. In generale ogni elemento del determinante di Slater sarà nella forma:

$$\phi_\mu(\mathbf{r}_i) = \psi_\mu(\mathbf{r}_i)\sigma_\mu(s_z) \quad (1.13)$$

Dove con  $\phi_\mu$  indico un generico spin-orbitale, con  $\psi_\mu$  indico la parte spaziale di tale autofunzione e con  $\sigma(s_z)$  indico un generico valore della proiezione dello spin.

Fissata la scelta di una base di funzioni, la parte spaziale di ogni autofunzione  $\phi_\mu$  sarà data da una generica combinazione lineare delle funzioni della base  $\chi_k$ . Approfondiamo adesso quali sono le funzioni scelte più comunemente per comporre il set di base.

Un primo candidato per il set di base potrebbe essere un insieme finito delle autofunzioni idrogenoidi. Esse realisticamente si dovrebbero avvicinare alle autofunzioni multielettroniche e sono una base completa dello spazio delle funzioni. Tale base però complica eccessivamente i calcoli a causa della presenza dei nodi radiali - i punti in cui i polinomi di Laguerre si annullano. Nella fisica chimica si fa uso allora dei cosiddetti *Orbitali di Slater* (STO). Essi sono definiti come segue:

$$\chi(r, \theta, \phi) = Nr^{n^*-1}e^{-\alpha r}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.14)$$

Dove  $N$  è una costante di normalizzazione, calcolabile computazionalmente imponendo norma unitaria, mentre  $\alpha$  e  $n^*$  sono coefficienti collegati al concetto di carica efficace. Se la base che sto adoperando è una base minima, ovvero contiene un orbitale di Slater per ogni orbitale previsto dall'approssimazione idrogenoide, allora questi due coefficienti si determinano applicando le *regole empiriche di Slater*, che sono state approfondite nell'appendice. Se invece si vuole allargare la base aggiungendo ulteriori elementi, l'esponente  $\alpha$  viene scelto di caso in caso, verificando quale sia la scelta che minimizza il calcolo dell'energia.

Come si può vedere gli orbitali di Slater hanno molte analogie con le autofunzioni dell'atomo di idrogeno, con la differenza che non compaiono i polinomi di Laguerre nella variabile  $r$ , ma piuttosto solo  $r^{n^*-1}$ . Ciò porta alla non ortogonalità di tali orbitali e all'assenza di zeri nelle autofunzioni. La mancanza di ortogonalità non è un problema: questi orbitali sono linearmente indipendenti, e dunque le loro combinazioni lineari coprono comunque tutto lo spazio necessario a descrivere le autofunzioni di interesse.

A partire dagli anni '50 per semplificare ulteriormente i calcoli si è cominciato ad

adoperare i cosiddetti *Orbitali di Gauss* (GTO). Combinazioni lineari degli orbitali di Gauss vengono usati per approssimare gli Orbitali di Slater. I GTO differiscono dagli STO solo per la sostituzione del termine  $e^{-\alpha r}$  con il termine  $e^{-\alpha r^2}$ :

$$GTO(r, \theta, \phi) = N r^{n^*-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.15)$$

Il vantaggio di espandere gli STOs in combinazioni lineari di GTOs si manifesta nella modellizzazione delle molecole, in cui le autofunzioni elettroniche vengono descritte come una combinazione lineare di orbitali centrati sui vari nuclei atomici della molecola studiata. Siccome un prodotto di due funzioni gaussiane con centri diversi può sempre essere espresso come una funzione gaussiana con un centro diverso, l'utilizzo dei GTOs piuttosto che degli STOs porta ad enormi risparmi di CPU nel calcolo dei prodotti scalari tra orbitali centrati su atomi diversi di una stessa molecola.

Nello specifico la formula che si può utilizzare è la seguente:

$$e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2} \cdot e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{B}|^2} = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2} \cdot e^{-p|\mathbf{r}-\mathbf{P}|^2} \quad (1.16)$$

Dove

$$\begin{aligned} p &= \alpha + \beta \\ \mathbf{P} &= \frac{\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B}}{\alpha + \beta} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Nel codice che adopererò nell'ultimo capitolo di questa dissertazione userò tre tipi di set di base composti da Orbitali di Slater approssimati da combinazioni lineari di Orbitali di Gauss. Segue una lista di tali set di base in ordine crescente di utilizzo della CPU:

- *STO-3G*: È un set che usa una combinazione lineare di tre GTOs per comporre ogni orbitale di Slater. È inoltre un set minimo: per ogni orbitale previsto dall'approssimazione idrogenoide si aggiunge al set un solo orbitale di Slater.
- *3-21G*: In questo set ad ogni orbitale idrogenoide del core corrisponde un solo orbitale di Slater, combinazione lineare di tre GTOs, mentre per ogni orbitale idrogenoide di valenza si aggiungono al set due orbitali di Slater, rispettivamente combinazioni lineari di due e di un GTO.
- *6-31G*: Ad ogni orbitale idrogenoide del core corrisponde un solo orbitale di Slater, combinazione lineare di sei GTOs, mentre per ogni orbitale idrogenoide di valenza si aggiungono al set due orbitali di Slater, rispettivamente combinazioni lineari di tre e di un GTO.

I coefficienti delle combinazioni lineari di GTOs migliori per approssimare gli orbitali di Slater, e gli esponenti  $\alpha$  da assegnare ad ogni GTO in tali combinazioni lineari, si ricavano da database come quello in Ref.[4].

Ricapitoliamo come formare le autofunzioni elettroniche di un atomo generico partendo da una certa base.

Numero di Orbitali per il Carbonio							
Base	Orbitali	1s	2s	2px	2py	2pz	
STO-3G	STO	1	1	1	1	1	<b>5</b>
	GTO	3	3	3	3	3	<b>15</b>
3-21G	STO	1	1	2	2	2	<b>8</b>
	GTO	3	3	1;2	1;2	1;2	<b>15</b>
6-31G	STO	1	1	2	2	2	<b>8</b>
	GTO	6	6	1;3	1;3	1;3	<b>24</b>

**Tabella 1.1.** Esempio della descrizione del Carbonio. La tabella mostra quanti orbitali di Slater adopera ogni base per ogni shell. Essa inoltre mostra quanti orbitali di Gauss vengono utilizzati nella descrizione di ogni orbitale di Slater. Il numero totale di orbitali di Slater corrisponde anche al numero di parametri liberi nel calcolo variazionale

Scelta una base, si ricavano da un database i coefficienti e gli esponenti dei GTOs che dobbiamo sommare per ottenere gli orbitali di Slater. Ogni orbitale di Slater sarà nella forma:

$$\chi_k(\mathbf{r}) = \sum_{h=1}^H c_{hk} GTO_{hk}(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

Dove  $H$  è il numero totale di orbitali di Gauss che servono per descrivere l'orbitale di Slater in questione e i parametri  $c_{hk}$  sono i valori numerici ricavati da database. Per  $GTO_{hk}$  invece si intende il set degli orbitali di Gauss che compongono il  $k$ -esimo orbitale di Slater. Le parti spaziali dell'autofunzione generica di un elettrone dell'atomo in questione sono date da combinazioni lineari del tipo:

$$\psi_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K c_{k\lambda} \chi_k(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Dove invece i parametri  $c_{k\lambda}$  sono le incognite del problema, e  $K$  è il numero totale di orbitali di Slater che descrivono l'atomo in questione nella base che si è scelto di usare.

Maggiore è il numero di orbitali di Slater che una certa base utilizza, maggiore sarà lo spazio delle funzioni accessibile tramite le loro combinazioni lineari. Allo stesso tempo si aumenterà il potere computazionale richiesto per il calcolo. Il potere computazionale richiesto, inoltre, dipende anche dal numero di prodotti scalari da calcolare. Essi sono fondamentali nel calcolo del valore medio dell'Hamiltoniana, come vedremo nel prossimo capitolo, ed il loro numero dipende dal numero di orbitali di Gauss utilizzati per costruire gli orbitali di Slater. Per tale motivo dunque la base meno dispendiosa in memoria è la *STO-3G*, seguita dalla *3-21G* e infine la *6-31G*.



## Capitolo 2

# Le Equazioni di Hartree-Fock

La dimostrazione delle equazioni di Hartree-Fock si articola in due parti. Nella prima parte verrà ricavata un'espressione contratta per il valore medio dell'Hamiltoniana. Nella seconda parte si applicherà il principio variazionale minimizzando tale valore medio usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. In tal modo si ricaverà lo stato fondamentale del sistema, e la sua energia.

### 2.1 Il Valore Medio dell'Hamiltoniana Multielettronica

Abbiamo visto nel primo capitolo come l'autofunzione complessiva debba essere un determinante di Slater per poter soddisfare il principio di esclusione di Pauli e il principio di antisimmetria. In questa sezione ci poniamo l'obiettivo di trovare un'espressione semplificata per il valore medio dell'Hamiltoniana multielettronica su un generico determinante di Slater.

Un determinante di Slater può sempre essere esplicitato come segue:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_\beta(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] \quad (2.1)$$

Dove  $\sum_P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_\beta(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_\nu(\mathbf{r}_n)]$  rappresenta la somma di tutte le possibili permutazioni applicate al set degli indici numerici  $(r_1, r_2, \dots, r_n)$ , e ogni  $\phi$  è una combinazione lineare diversa delle funzioni della base  $\chi$ , prodotta per la sua componente di spin. Il segno di ogni permutazione è alternato a seconda che sia una permutazione pari o dispari.

L'Hamiltoniana è una matrice hermitiana, dunque ad autovalori diversi devono corrispondere autofunzioni ortogonali tra loro. Imponiamo dunque che  $\langle \phi_\lambda | \phi_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$ .

Per un determinante di Slater di autofunzioni ortonormali quindi il valore medio dell'energia vale:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \frac{1}{n!} \int \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n)] H \sum_{P'} (-1)^{P'} P'[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] d\tau = \\
&= \frac{1}{n!} \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) H \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] d\tau + \\
&+ \frac{1}{n!} \int (-1) \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_\beta^*(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) H \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] d\tau + \\
&\quad \vdots \\
&+ \frac{1}{n!} \int (-1)^n \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_n) \cdot \phi_\beta^*(\mathbf{r}_{n-1}) \cdot \dots \cdot \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) H \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] d\tau
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Dove ho esplicitato la somma su tutte le possibili permutazioni nel primo membro del prodotto scalare.

In questo e nei successivi calcoli  $\int d\tau$  rappresenta l'integrazione su tutti gli elementi di volume e la somma sulle coordinate di spin.

Osserviamo ora che tutti gli  $n!$  integrali nello sviluppo dell'equazione (2.2) sono identici tra loro. Infatti essi variano solo nell'ordine degli indici elettronici. Dimostriamo che ciò vale anche per le righe con un  $(-1)$  all'inizio dell'integrale:

Immaginiamo di applicare una permutazione dispari degli indici numerici su tutto un integrale, non cambiandone dunque il risultato. Questo non ha effetto globale ma ha un effetto sulla sommatoria a destra dell'Hamiltoniana, in cui si scambierebbero tutte le permutazioni pari con quelle dispari. Ovvero ciò porterebbe fuori un segno meno, che annullandosi con il segno meno già presente all'inizio dell'integrale, renderebbe tutta la riga positiva, e in definitiva uguale a tutte le altre.

Siccome l'atto di applicare una permutazione dispari all'intero integrale non ne varia il risultato, in definitiva abbiamo dimostrato che ogni riga della (2.2) è uguale alle altre.

Possiamo procedere dunque a raccogliere gli  $n!$  integrali in uno solo:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \frac{1}{n!} \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) H \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] d\tau \tag{2.3}$$

Ricordiamo ora l'Hamiltoniana del problema e scriviamola in una forma equivalente:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i<j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} = H^{(1)} + H^{(2)} \tag{2.4}$$

Consideriamo in primo luogo  $\langle \Psi | H^{(1)} | \Psi \rangle$ .

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | H^{(1)} | \Psi \rangle &= \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) [H_1^{(1)} + \dots + H_n^{(1)}] \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] d\tau = \\
&= \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) [H_1^{(1)} + \dots + H_n^{(1)}] \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu(\mathbf{r}_n) d\tau + \\
&+ \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) [H_1^{(1)} + \dots + H_n^{(1)}] \phi_\alpha(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_\nu(\mathbf{r}_n) d\tau + \\
&\vdots \\
&+ \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) [H_1^{(1)} + \dots + H_n^{(1)}] \phi_\alpha(\mathbf{r}_n) \cdots \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\tau
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Dove ho esplicitato la somma su tutte le possibili permutazioni a secondo membro del prodotto scalare, e dove  $H_i^{(1)} = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i}$ .

In ognuno di tali integrali l'hamiltoniana di core  $H_i^{(1)}$  agisce solamente sull' $i$ -esimo elettrone estraendone l'energia di core. La prima riga della (2.5) ci restituisce quindi semplicemente la somma delle energie di core di ogni elettrone o, equivalentemente, la somma delle energie di core di ogni spin-orbitale.

In ogni riga successiva alla prima, invece, è presente almeno una permutazione nel secondo membro del prodotto scalare. Ciò vuol dire che si incontreranno almeno due spin-orbitali che descrivono lo stesso elettrone ma in stati diversi, che per ipotesi sono ortonormali. In altre parole, in tutte le righe dopo la prima appare almeno un integrale del tipo  $\int \phi_\lambda(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) d\tau = 0$  annullando in questo modo tutta la riga.

Tutta la (2.5) si riduce dunque alla seguente forma:

$$\langle \Psi | H^{(1)} | \Psi \rangle = \sum_\lambda \int \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right] \phi_\lambda(\mathbf{r}) d\tau \tag{2.6}$$

Dove l'indice  $\lambda$  viaggia su tutti gli stati elettronici  $\alpha, \dots, \nu$ . L'integrale nella sommatoria si indica in genere  $I_\lambda$ .

Passiamo ora a valutare la seconda parte dell'Hamiltoniana. Abbiamo

$$\langle \Psi | H^{(2)} | \Psi \rangle = \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu^*(\mathbf{r}_n) \left[ \sum_{i < j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \sum_P (-1)^P P[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_\nu(\mathbf{r}_n)] d\tau \tag{2.7}$$

Nello studio della prima parte dell'Hamiltoniana abbiamo visto come gli unici prodotti scalari non nulli fossero quelli in cui la funzione d'onda a destra non fosse permutata. Adesso l'operatore però può accoppiare tra loro due elettroni diversi occupanti lo stesso orbitale: cioè anche alcuni termini che presentano una singola permutazione sono non nulli. L'operatore infatti può collegare tra loro i due elettroni su cui si è applicata la permutazione.

Nell'espansione della sommatoria nel secondo membro del prodotto scalare dunque

ci sono solo due classi di permutazioni che non annullano tutto l'integrale: la permutazione nulla, che lascia invariata l'autofunzione prodotto, e tutte le permutazioni di primo ordine, in cui un solo elemento viene scambiato con un altro.

Analizziamo prima cosa succede quando a secondo membro è presente l'autofunzione prodotto non permutata:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i < j=1}^n \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_n) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}(\mathbf{r}_n) d\tau = \\
& = \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1) \phi_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\tau + \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\gamma}^*(\mathbf{r}_3) \frac{1}{r_{13}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1) \phi_{\gamma}(\mathbf{r}_3) d\tau + \dots + \\
& + \int \phi_{\nu-1}^*(\mathbf{r}_{n-1}) \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_n) \frac{1}{r_{n-1,n}} \phi_{\nu-1}(\mathbf{r}_{n-1}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_n) d\tau = \\
& = \sum_{\lambda \neq \mu} \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_2) d\tau = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_2) d\tau
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Anche qui alla fine abbiamo ridotto la sommatoria sugli elettroni ad una sommatoria sugli spin-orbitali. Comunemente integrali del tipo esposto sopra sono indicati  $J_{\lambda\mu}$ . Osserviamo che poiché gli spin-orbitali commutano con l'Hamiltoniana volendo potremmo scrivere entrambi gli spin-orbitali  $\lambda$  da un lato e gli spin-orbitali  $\mu$  dall'altro. In tal modo si evidenzia il fatto che  $J_{\lambda\mu}$  non è altro che il potenziale repulsivo del sistema composto dalle due distribuzioni di carica.

Osserviamo ora cosa succede quando la funzione d'onda a destra differisce di una permutazione da quella a sinistra:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i < j=1}^n \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_n) \frac{1}{r_{ij}} (-1) \sum_{P_1} P_1 [\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}(\mathbf{r}_n)] d\tau = \\
& = - \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_n) \frac{1}{r_{12}} [\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_2) \phi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}(\mathbf{r}_n) + \phi_{\alpha}(\mathbf{r}_3) \phi_{\gamma}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}(\mathbf{r}_n) + \dots] d\tau - \\
& - \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_n) \frac{1}{r_{13}} [\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_2) \phi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}(\mathbf{r}_n) + \phi_{\alpha}(\mathbf{r}_3) \phi_{\gamma}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \phi_{\nu}(\mathbf{r}_n) + \dots] d\tau - \\
& - \dots = \\
& = - \sum_{\lambda \neq \mu} \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\tau = \\
& = - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\tau
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Dove ho esplicitato la somma sulle permutazioni singole e la somma sull'operatore  $\frac{1}{r_{ij}}$ . Il concetto è che, per ogni elemento della sommatoria in  $i$  e  $j$ , l'unica permutazione che non annulla l'integrale è quella che scambia tra loro l' $i$ -esimo elettrone con il  $j$ -esimo elettrone. Anche qui alla fine abbiamo espresso gli integrali come sommatorie sugli spin-orbitali piuttosto che sugli elettroni. Usualmente l'ultimo integrale della precedente equazione si indica con  $K_{\lambda\mu}$ .

Unendo questo risultato con i precedenti possiamo scrivere:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \\
I_{\lambda} &= \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right] \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\tau \\
J_{\lambda\mu} &= \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_2) d\tau \\
K_{\lambda\mu} &= \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\tau
\end{aligned} \tag{2.10}$$

## 2.2 Applicazione del Principio Variazionale

Avendo trovato l'espressione di  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle E \rangle$  per l'Hamiltoniana multielettronica su un generico determinante di Slater di autofunzioni ortonormali, procediamo all'applicazione del metodo variazionale minimizzando tale valore medio.

Un minimo di una funzione rispetto alle sue variabili è caratterizzato dal fatto che, quando tali variabili variano intorno al punto di minimo, il valore della funzione, approssimando al primo ordine, non cambia. Nel nostro caso vogliamo che per variazioni infinitesime delle funzioni  $\phi_{\lambda}(\mathbf{r})$  il valore medio dell'energia sia costante. Non tutte le variazioni delle funzioni d'onda però vanno bene: tutta la trattazione che abbiamo fatto infatti si basa sull'ortonormalità di tali funzioni. Abbiamo cioè un vincolo sulla nostra minimizzazione: le variazioni delle funzioni d'onda devono mantenere tali funzioni ortonormali tra loro.

La tecnica principale per minimizzare una funzione su un vincolo è data dal *metodo dei moltiplicatori di Lagrange*. Nel nostro caso la funzione da minimizzare è  $\langle E \rangle$  con vincolo  $S_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu}$  dove ricordiamo la notazione  $S_{\lambda\mu} = \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\tau$ . La lagrangiana totale da minimizzare è:

$$L = \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij}) \tag{2.11}$$

Dove per semplicità siamo passati agli indici  $i, j$  invece di  $\lambda, \mu$  per indicare sommatorie sui tipi di spin-orbitale, e dove con  $\epsilon_{ij}$  ho indicato i moltiplicatori di Lagrange. Vogliamo minimizzare questa Lagrangiana al variare degli spin-orbitali. Vogliamo ovvero che le variazioni della Lagrangiana siano nulle al variare degli spin-orbitali. Ciò si traduce nella richiesta:

$$\delta L = \delta \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \delta S_{ij} = 0 \tag{2.12}$$

Le variazioni avvengono sulle combinazioni lineari con cui sono descritti gli orbitali. Esplicitamente:

$$\begin{aligned}
\delta S_{ij} &= \delta \left[ \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\tau \right] = \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\tau + \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \delta \phi_j(\mathbf{r}) d\tau \\
\delta I_i &= \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right] \phi_j(\mathbf{r}) d\tau + \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right] \delta \phi_j(\mathbf{r}) d\tau \\
\delta J_{ij} &= \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\tau + \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \delta \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\tau + c.c. \\
\delta K_{ij} &= \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\tau + \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \delta \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\tau + c.c.
\end{aligned} \tag{2.13}$$

È importante ora introdurre gli operatori  $\hat{I}$ ,  $\hat{J}_i$  e  $\hat{K}_i$ , ridefinizioni utili degli operatori analoghi visti fin'ora.

$$\begin{aligned}
\hat{I} &= -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \\
\hat{J}_j &= \int \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_1) d\tau \\
\hat{K}_j &= \int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_1) d\tau
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Così le variazioni degli operatori diventano:

$$\begin{aligned}
\delta S_{ij} &= \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\tau + c.c. \\
\delta I_i &= \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{I} \phi_i(\mathbf{r}) d\tau + c.c. \\
\delta J_{ij} &= \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \hat{J}_j \phi_i(\mathbf{r}_2) d\tau + \int \delta \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \hat{J}_i \phi_j(\mathbf{r}_1) d\tau + c.c. \\
\delta K_{ij} &= \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{K}_j \phi_i(\mathbf{r}_2) d\tau + \int \delta \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \hat{K}_i \phi_j(\mathbf{r}_1) d\tau + c.c.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Allora la variazione della Lagrangiana diventa:

$$\begin{aligned}
\delta L &= \delta \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \delta S_{ij} = \\
&= \sum_i \delta I_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\delta J_{ij} - \delta K_{ij}] - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \delta S_{ij} = \\
&= \sum_i \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ \hat{I} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \right] d\tau + c.c.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Il minimo della Lagrangiana è caratterizzato dalla condizione che le sue variazioni, al primo ordine, siano nulle per variazioni degli orbitali. Allora in tale minimo questa sommatoria in  $i$  deve essere nulla. Per essere nulla devono essere nulli tutti i suoi elementi, o i suoi elementi devono cancellarsi a vicenda. Osserviamo però che le

variazioni  $\delta\phi_i(\mathbf{r})$  per  $i$  diverse sono indipendenti tra loro. Dunque gli elementi della sommatoria devono essere indipendentemente nulli. Siamo arrivati ovvero ad un set di  $N$  equazioni indipendenti:

$$\int \delta\phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ \hat{I}\phi_i(\mathbf{r}) + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)\phi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \epsilon_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \right] d\tau = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (2.17)$$

Continuando nello stesso spirito possiamo affermare che se tali integrali si annullano per qualunque variazione  $\delta\phi_i^*(\mathbf{r})$ , deve essere nullo il termine tra parentesi quadre. Ovvero:

$$\left[ \hat{I} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \epsilon_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.18)$$

La combinazione di operatori nelle parentesi quadre è detto operatore di Fock  $\hat{F}$ . L'equazione allora si scrive, nella maniera più contratta possibile, come:

$$\hat{F}\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \epsilon_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.19)$$

Questa equazione ancora non è un'equazione agli autovalori, dato che compaiono spin-orbitali diversi a destra e sinistra. Per rimediare a ciò, scegliamo una generica matrice unitaria  $U$ . Esprimiamo la sommatoria a secondo membro come un prodotto tra la matrice dei moltiplicatori di Lagrange ( $E$ ) e il vettore contenente tutti gli spin-orbitali. Moltiplichiamo a destra entrambi i membri per  $U$  e aggiungiamo  $1 = UU^\dagger$  a sinistra di  $E$ . Otteniamo:

$$\hat{F}\Phi(\mathbf{r})U = \Phi(\mathbf{r})UU^\dagger EU \quad (2.20)$$

Dove ho indicato con  $\Phi$  il vettore le cui componenti sono tutti gli orbitali  $\phi_i$ . Scegliamo di definire  $U$  come quella matrice unitaria che, applicata in questo modo ad  $E$ , rende  $U^\dagger EU$  una matrice diagonale  $E'$ . Se inoltre definiamo i vettori trasformati  $\Phi'(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r})U$ , siamo giunti finalmente all'**Equazione di Hartree-Fock**:

$$\hat{F}\Phi'(\mathbf{r}) = \Phi'(\mathbf{r})E' \quad (2.21)$$

Che in forma di  $n$  equazioni può essere scritta

$$\hat{F}\phi'_i(\mathbf{r}) = \epsilon'_i\phi'_i(\mathbf{r}) \quad \text{per } i = 1, \dots, n \quad (2.22)$$

Per giungere a questo risultato siamo passati dunque ad un nuovo set di autofunzioni, collegate alle precedenti da una trasformazione unitaria  $U$ . A questo punto sembrerebbe di avere una semplice equazione agli autovalori sulle autofunzioni  $\phi_i$ . La verità è che l'operatore  $\hat{F}$  stesso è definito usando le autofunzioni  $\phi_i$  che compaiono negli integrali  $\hat{J}_j$  e  $\hat{K}_j$ . L'equazione ovvero è risolvibile solo iterativamente: si parte facendo una guess per la combinazione lineare delle funzioni di base e si calcola l'espressione dell'operatore di Fock relativa a tale guess. Dopodiché si risolve l'equazione agli autovalori di  $\hat{F}$  e si trovano nuove espressioni delle autofunzioni. Con

queste nuove autofunzioni si può determinare una più precisa espressione dell'operatore di Fock. Ripetendo così la procedura finché non si registrano più cambiamenti sensibili nelle autofunzioni, si può dire di aver determinato la loro forma definitiva. Gli autovalori associati sappiamo già che non saranno 'esatti'. Essi infatti saranno leggermente più bassi in valore assoluto rispetto agli autovalori esatti, per l'ipotesi di campo medio.

Esplicitiamo tali autovalori:

$$\begin{aligned}\epsilon_i &= \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{I} | \phi_i \rangle + \sum_j (\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle) \\ \epsilon_i &= I_i + \sum_j (J_{ij} - K_{ij})\end{aligned}\tag{2.23}$$

### 2.2.1 Valutazione dell'Energia Totale Atomica

Risolvendo l'equazione di Hartree-Fock in maniera iterativa si arriva alle autofunzioni dell'operatore di Fock, ognuna delle quali corrisponde ad un autovalore  $\epsilon_i$ . Questi autovalori rappresentano l'energia totale dell'elettrone che occupa l'orbitale  $\phi_i$ , composta di potenziale attrattivo generato dal nucleo più potenziale coulombiano e di scambio generati dagli altri elettroni.

Quando si effettua la valutazione dell'energia totale del sistema formato dagli  $n$  elettroni si deve fare attenzione al fatto che l'energia di scambio e di Coulomb non devono essere contate due volte. Dunque l'energia totale atomica ha la seguente espressione:

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^n \left[ \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \right]\tag{2.24}$$

Sostituendo l'espressione di  $\epsilon_i$  trovata nella (2.23) ottengo:

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^n \left[ I_i + \frac{1}{2} \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \right]\tag{2.25}$$

O anche

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [I_i + \epsilon_i]\tag{2.26}$$

Che è l'espressione più conveniente da usare una volta risolta l'equazione di Hartree-Fock e determinati gli autovalori.



## Capitolo 3

# Il Metodo di Hartree-Fock Ristretto (RHF)

Nell'impostazione del determinante di Slater che abbiamo usato per ricavare le equazioni di Hartree-Fock non abbiamo messo alcun vincolo sulla parte spaziale degli orbitali in relazione alla loro parte di spin. Al fine di risparmiare una quantità notevole di potere computazionale, invece, il metodo di Hartree-Fock Ristretto (RHF) associa la stessa parte spaziale a due elettroni che in approssimazione idrogenoide occupano la stessa shell con spin opposto. Tale metodo dunque impone una degenerazione spaziale dei livelli energetici rispetto alla componente di spin, che però sappiamo non esserci sempre, a causa dell'energia di scambio. Una funzione d'onda complessiva generica ha la seguente forma:

$$\Psi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\rangle \quad (3.1)$$

Dove con  $|\dots\rangle$  indico il determinante di Slater degli spin-orbitali compresi nelle parentesi, e le  $\phi$  sono tutti spin-orbitali tra loro diversi. Le funzioni d'onda complessive che invece usa il metodo di Hartree-Fock ristretto sono della seguente forma:

$$\Psi = |\psi_1\alpha, \psi_1\beta, \psi_2\alpha, \psi_2\beta, \dots, \psi_{n/2}\alpha, \psi_{n/2}\beta\rangle \quad (3.2)$$

Dove le  $\psi$  adesso sono solo orbitali spaziali, e lo spin è stato esplicitato con la notazione  $\alpha, \beta$ . Torniamo ad osservare l'equazione di Hartree-Fock per un elettrone e scriviamola nel caso ristretto. Diciamo ad esempio che lo spin-orbitale  $\phi_i$  ha parte spaziale  $\psi_i$  e spin  $\alpha$ . Tutto il ragionamento che seguirà è equivalente nel caso in cui scegliamo di dire che abbia spin  $\beta$ .

$$\hat{F}\psi_i(\mathbf{r})\alpha = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r})\alpha \quad (3.3)$$

Produciamo scalarmente a sinistra entrambi i membri per  $\alpha$ .

$$\langle \alpha | \hat{F}\psi_i(\mathbf{r}) | \alpha \rangle = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Esplicitiamo il prodotto scalare a primo membro ricordando la forma dell'operatore di Fock, e tenendo conto del fatto che l'operatore unario  $\hat{I}$  non agisce sullo spin.

$$\begin{aligned} \hat{I}\psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_j^N \left[ \int \alpha^*(1)\phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(1)d\tau - \int \alpha^*(1)\phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(2)d\tau \right] = \\ \hat{I}\psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_j^N \left[ \int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_1)d\tau - \int \alpha^*(1)\alpha(2)\phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)d\tau \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dove con  $\alpha(i)$  e  $\beta(i)$  si indica lo spin dell' $i$ -esimo elettrone.

Ora, siccome il metodo ristretto impone che su  $N$  spin-orbitali totali ve ne siano  $\frac{N}{2}$  con spin  $\alpha$  e altrettanti con spin  $\beta$ , le cui parti spaziali sono identiche fra loro, possiamo esplicitare la somma su  $j$  come segue:

$$\begin{aligned} \hat{I}\psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_j^{N/2} \left[ \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2)\alpha^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(2)\psi_i(\mathbf{r}_1)d\tau + \right. \\ \left. + \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2)\beta^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2)\beta(2)\psi_i(\mathbf{r}_1)d\tau - \right. \\ \left. - \int \alpha^*(1)\alpha(2)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\alpha^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\psi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(2)d\tau - \right. \\ \left. - \int \alpha^*(1)\alpha(2)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\beta^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1)\beta(1)\psi_i(\mathbf{r}_2)d\tau \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dove ho sfruttato l'indipendenza delle variabili spaziali da quelle di spin. Nel metodo ristretto dunque l'equazione di Hartree-Fock prende la seguente forma:

$$\hat{I}\psi_i(\mathbf{r}) + \sum_j^{N/2} \left[ 2\hat{J}_j^{(r)} - \hat{K}_j^{(r)} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

Dove  $\hat{J}_j^{(r)}$  e  $\hat{K}_j^{(r)}$  sono diversi da  $\hat{J}_j$ ,  $\hat{K}_j$  solo per il fatto che contengono orbitali spaziali piuttosto che spin-orbitali. Nella versione contratta, definendo il membro a sinistra dell'equazione precedente come operatore di Fock ristretto  $\hat{F}_r$ , e generalizzando per ogni orbitale spaziale, l'equazione diventa:

$$\hat{F}_r\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{per } i = 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (3.8)$$

Dove  $N$  è il numero totale di elettroni.

Come possiamo vedere il numero di equazioni si è dimezzato rispetto al caso generale, ottimizzando notevolmente la quantità di calcoli necessaria a risolvere le equazioni ma anche perdendo accuratezza nei risultati, per i motivi esplicitati ad inizio capitolo.

### 3.1 Le Equazioni di Roothaan

Come introdotto nella sezione (2.2), risolvere le equazioni di Hartree-Fock in maniera esatta richiederebbe potere computazionale infinito. Gli orbitali che compaiono in

tale equazione agli autovalori devono essere dunque espansi in combinazioni lineari delle funzioni appartenenti alla base scelta.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K c_{ki} \chi_k(\mathbf{r}) \quad \text{per } i = 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (3.9)$$

Dove  $K$  è il numero totale di funzioni facenti parte della base scelta. Riscriviamo le equazioni di Hartree-Fock ristretto:

$$\hat{F}_r \sum_{k=1}^K c_{ki} \chi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_i \sum_{k=1}^K c_{ki} \chi_k(\mathbf{r}) \quad \text{per } i = 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (3.10)$$

Produciamo scalarmente entrambi i membri da sinistra per un generico  $\chi_j(\mathbf{r})$ .

$$\sum_{k=1}^K c_{ki} \langle \chi_j | \hat{F}_r | \chi_k \rangle = \epsilon_i \sum_{k=1}^K c_{ki} \langle \chi_j | \chi_k \rangle \quad \text{per } i = 1, \dots, K \quad (3.11)$$

Dove abbiamo aumentato fino a  $K$  il numero di equazioni.  $K$  è un numero maggiore o al limite uguale a  $\frac{N}{2}$ . Infatti quando abbiamo introdotto le funzioni di base abbiamo definito come base minima una che contiene tante funzioni quante sono le parti spaziali occupati dagli elettroni nell'approssimazione idrogenoide. Gli orbitali spaziali occupati dagli  $N$  elettroni saranno gli  $\frac{N}{2}$  orbitali con energia minore. I restanti sono detti orbitali virtuali.

Nel caso in cui si stia studiando un sistema con un numero dispari di elettroni, basta considerare invece le prime  $\frac{N+1}{2}$  equazioni. Ciò, come vedremo nell'applicazione pratica nel prossimo capitolo, porterà ad una perdita di precisione. Staremmo imponendo infatti che gli elettroni nella shell inferiore all'elettrone spaiato abbiano uguale energia, mentre invece uno dei due, quello con spin uguale allo spin dell'elettrone spaiato, avrà con esso una certa energia di scambio. Aver esteso a  $K$  il numero di equazioni porta al fatto che la (3.11) può essere riscritta in forma matriciale come segue:

$$FC = SC\epsilon \quad (3.12)$$

Dove  $F$  è la matrice composta dagli elementi  $\langle \chi_j | \hat{F}_r | \chi_k \rangle$ ,  $C$  è la matrice dei coefficienti delle combinazioni lineari delle funzioni di base  $\chi_k(\mathbf{r})$  che esprimono ogni orbitale  $\psi_i(\mathbf{r})$ ,  $S$  è la matrice degli overlap delle funzioni di base  $S_{jk} = \langle \chi_j | \chi_k \rangle$  e  $\epsilon$  è la matrice diagonale degli autovalori. Tutte le matrici in tale equazione sono di dimensione  $K \times K$ .

La soluzione del problema sta dunque nel determinare le colonne di  $C$ , che rappresentano ognuna una combinazione lineare delle funzioni di base soluzione dell'equazione di Hartree-Fock. Il procedimento è il seguente.

Ortogonalizziamo le funzioni di base attraverso una matrice non unitaria  $X$  ottenendo un set di funzioni di base ortogonale  $\chi'$ .

$$\chi'_\mu = \sum_{\nu} X_{\nu\mu} \chi_\nu \quad (3.13)$$

La proprietà che distingue un set di funzioni ortogonali è che  $\langle \chi'_\mu | \chi'_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$ . Sostituendo l'espressione (3.13) in quest'ultima, otteniamo la caratteristica di ogni generica matrice ortogonalizzante:

$$X^\dagger S X = I_K \quad (3.14)$$

Dove  $I_K$  è la matrice identità di dimensione  $K$ .

Da semplici calcoli di algebra lineare si osserva che la matrice che esprime i coefficienti delle combinazioni lineari delle funzioni di base originali è legata a quella che esprime i coefficienti delle combinazioni lineari delle funzioni ortogonalizzate tramite la seguente relazione:

$$C = X C' \quad (3.15)$$

Dunque sostituendo nelle equazioni di Roothaan ottengo:

$$F X C' = S X C' \epsilon \quad (3.16)$$

Moltiplicando a sinistra per l'aggiunta di  $X$  ottengo:

$$X^\dagger F X C' = X^\dagger S X C' \epsilon \quad (3.17)$$

Definendo  $F' = X^\dagger F X$  e ricordando la proprietà (3.14) che contraddistingue le matrici ortogonalizzanti, otteniamo

$$F' C' = C' \epsilon \quad (3.18)$$

Dove a questo punto  $C'$  è la matrice le cui colonne sono i coefficienti delle combinazioni lineari che esprimono le  $\psi$  in funzione delle funzioni di base ortogonalizzate. Imponiamo adesso che le soluzioni siano tra loro ortonormali. Ciò vuol dire imporre che le colonne di  $C'$  siano tra loro ortonormali, ovvero che  $C'$  sia una matrice ortogonale ed unitaria. Moltiplichiamo a sinistra entrambi i membri dell'equazione (3.18) per l'aggiunta di  $C'$  e otteniamo:

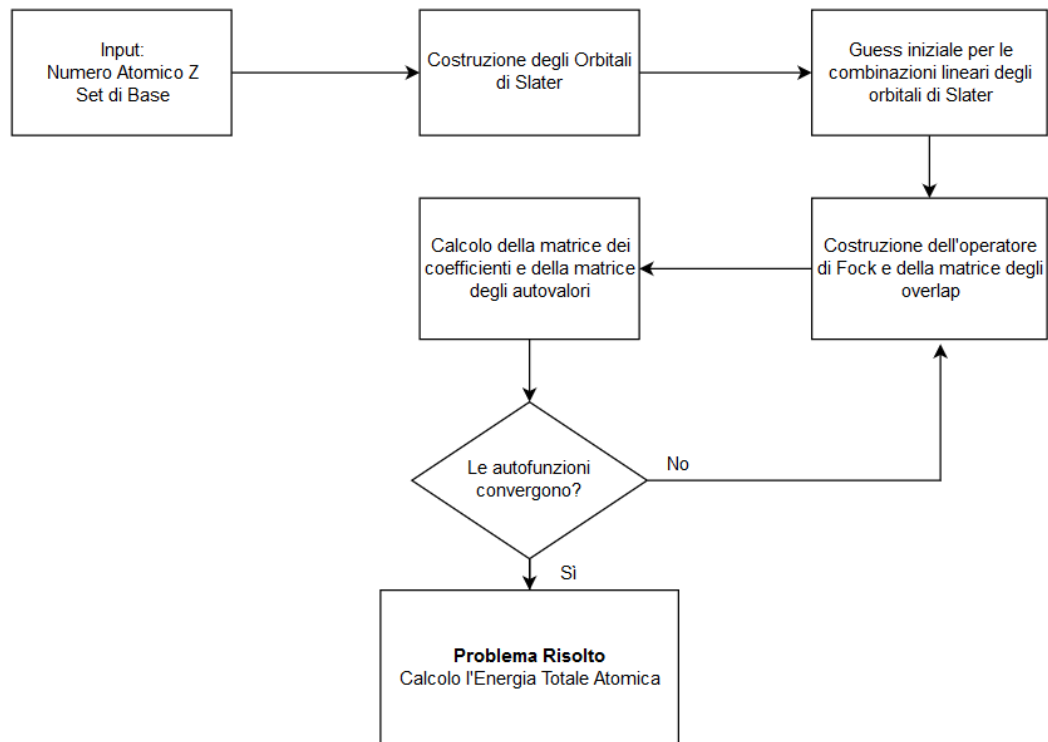
$$C'^\dagger F' C' = \epsilon \quad (3.19)$$

Il problema è infine ridotto alla ricerca di una matrice  $C'$  unitaria e ortogonale che diagonalizzi la matrice  $F'$ . Le colonne di  $C'$  indicheranno quali coefficienti delle combinazioni lineari delle funzioni di base ortogonalizzate risolvono le equazioni di Hartree-Fock. La  $F'$  diagonalizzata, invece, presenterà sulla sua diagonale proprio gli autovalori corrispondenti a tali soluzioni.

Come abbiamo detto queste equazioni producono  $K$  soluzioni, ovvero  $K$  diverse combinazioni lineari delle funzioni di base che risolvono le equazioni di Hartree-Fock, ognuna di esse legata ad un autovalore. Mettendo in ordine crescente tali autovalori, a questo punto, si scelgono le prime  $\frac{N}{2}$  soluzioni -  $\frac{N+1}{2}$  nel caso di elettroni dispari. Esse rappresenteranno le parti spaziali delle autofunzioni degli elettroni dell'atomo studiato. L'autofunzione complessiva sarà data dal determinante di Slater di tali  $\frac{N}{2}$  o  $\frac{N+1}{2}$  autofunzioni.

Nell' prossimo capitolo vedremo un'applicazione pratica di ciò, con un software che

usa le equazioni di Roothaan per trovare gli autovalori elettronici e ricavare l'energia totale di vari atomi.



**Figura 3.1.** Diagramma logico del metodo di Hartree-Fock ristretto per il calcolo dell'energia atomica totale

## Capitolo 4

# Applicazione al Calcolo di Ground States Atomici

In questo capitolo adopererò il codice open-source nella ref. [7] che applica il metodo di Hartree-Fock ristretto. Il software in questione permette di calcolare l'energia totale di un atomo a scelta, adoperando uno dei tre set di base che ho descritto nella sezione (1.3.2) (*STO-3G*, *3-21G*, *6-31G*). Con tale software ho calcolato i valori dell'energia totale espressa in unità atomiche dei primi 10 elementi della tavola periodica. Dopodichè ho raccolto i valori sperimentali di tutte le energie di ionizzazione di tali elementi dalla ref.[8]. Per ogni atomo ho sommato le energie di ionizzazione, che erano espresse in elettronVolt, e le ho convertite in unità atomiche dividendo per l'energia di Hartree:  $E_H = (27.21138602(17))eV$  il cui valore è stato preso dalla ref.[9]

Poiché l'incertezza su tale costante è almeno tre ordini di grandezza più piccola delle incertezze sui valori di database delle energie di ionizzazione, ho scelto di considerarla esatta nei miei calcoli.

Quantitativamente il calcolo dell'energia atomica totale  $E_{tot}$  si è svolto come segue:

$$E_{tot}^{(Z)}(a.u.) = \frac{\sum_{i=1}^Z I_i^{(Z)}(eV)}{E_H} \quad (4.1)$$

Dove con  $I_i^{(Z)}$  ho indicato l'energia di  $i$ -esima ionizzazione dell'elemento con numero atomico  $Z$ .

L'incertezza totale sarà data da:

$$\delta E_{tot}^{(Z)}(a.u.) = \frac{\sum_{i=1}^Z \delta I_i^{(Z)}(eV)}{E_H} \quad (4.2)$$

L'errore che il calcolo di Hartree-Fock fa rispetto ai valori sperimentali è stato quantificato considerando l'incertezza relativa:

$$\delta_r E_{tot} = \frac{E_{tot}^{database} - E_{tot}^{HF}}{E_{tot}^{database}} \quad (4.3)$$

Questo conto è stato fatto per ognuna delle tre possibili basi di funzioni utilizzabili con questo codice. Le incertezze relative sono state alla fine mediate per mostrare la

differente accuratezza di ogni base di funzioni.

Segue la tabella (4.1) che raccoglie i valori assoluti di tutte le energie di ionizzazione sperimentali per ogni elemento da  $Z = 2$  a  $Z = 10$  espresse in  $eV$ . Nell'ultima colonna della tabella ho svolto la somma delle energie di ionizzazione, arrivando all'energia totale sperimentale per ogni elemento.

La tabella (4.2), invece, raccoglie i valori assoluti delle energie totali portate in unità atomiche, confrontati con quelli ricavati computazionalmente con ognuna delle tre basi disponibili. Vicino ad ogni valore computazionale è espresso lo scarto relativo dal valore sperimentale, come descritto nell'equazione (4.3).

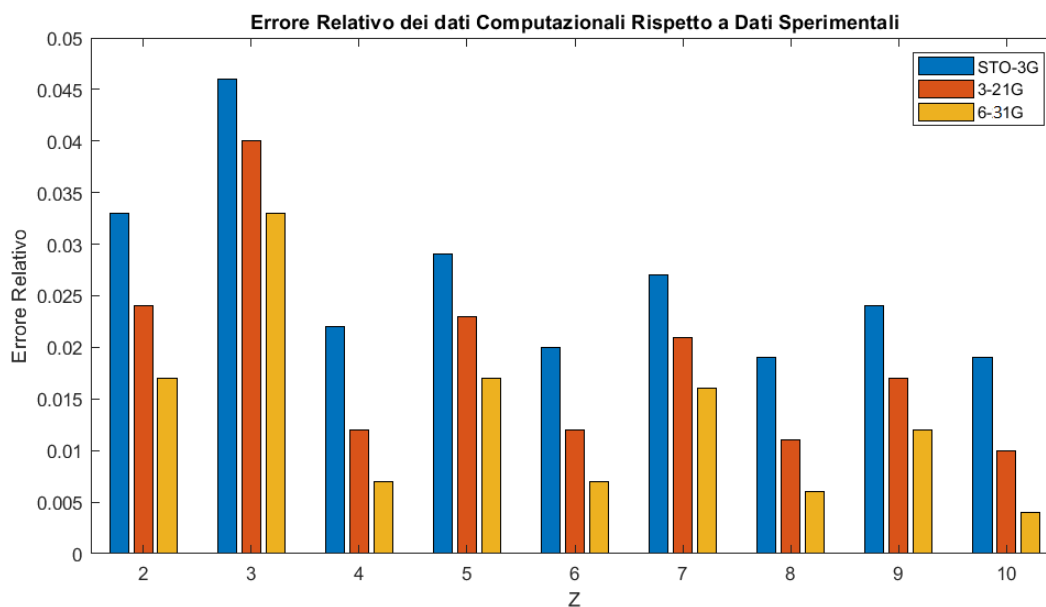
Energie di Ionizzazione da database (eV)												
Elemento	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	$E_{tot}$	Incertezza
He	24.58741	54.41778									79.00519	0.00002
Li	5.39172	75.64018	122.45429								203.48619	0.00003
Be	9.3227	18.21116	153.89661	217.71865							399.1491	0.0001
B	8.29803	25.15484	37.93064	259.37521	340.2258						670.9845	0.0001
C	11.2603	24.38332	47.8878	64.4939	392.087	489.99334					1030.106	0.001
N	14.53414	29.6013	47.44924	77.4735	97.8902	552.0718	667.046				1486.066	0.001
O	13.61806	35.1173	54.9355	77.41353	113.899	138.1197	739.29	871.4101			2043.80	0.01
F	17.42282	34.97082	62.7084	87.1398	114.2428	157.1651	185.186	953.9112	1103.1176		2715.865	0.003
Ne	21.5646	40.96328	63.45	97.12	126.21	157.93	207.2759	239.0989	1195.8286	1362.1995	3511.6	0.1

Tabella 4.1

Confronto delle energia atomiche totali tra database e Hartree-Fock usando le basi STO-3G, 3-21G, 6-31G (a.u.)								
Elemento	$E_{tot}$ Database	Incertezza	$E_{tot}$ STO-3G	Errore Relativo	$E_{tot}$ 3-21G	Errore Relativo	$E_{tot}$ 6-31G	Errore Relativo
He	2.9033872	0.0000007	2.807783958	0.033	2.835678415	0.024	2.855160171	0.017
Li	7.477980	0.000001	7.135447575	0.046	7.187094429	0.040	7.235479966	0.033
Be	14.668460	0.000005	14.35188048	0.022	14.48681973	0.012	14.56676364	0.007
B	24.658227	0.000005	23.94847037	0.029	24.09637514	0.023	24.23404097	0.017
C	37.85569	0.00005	37.08958664	0.020	37.39136688	0.012	37.58820368	0.007
N	54.61193	0.00005	53.11928317	0.027	53.47113231	0.021	53.74678001	0.016
O	75.1084	0.0004	73.6618169	0.019	74.26746328	0.011	74.65580179	0.006
F	99.80618	0.00009	97.3621816	0.024	98.12367101	0.017	98.62887248	0.012
Ne	129.050	0.005	126.604525	0.019	127.8038029	0.010	128.4738383	0.004
				Errore Medio		Errore Medio		Errore Medio
				0.027		0.019		0.013

Tabella 4.2

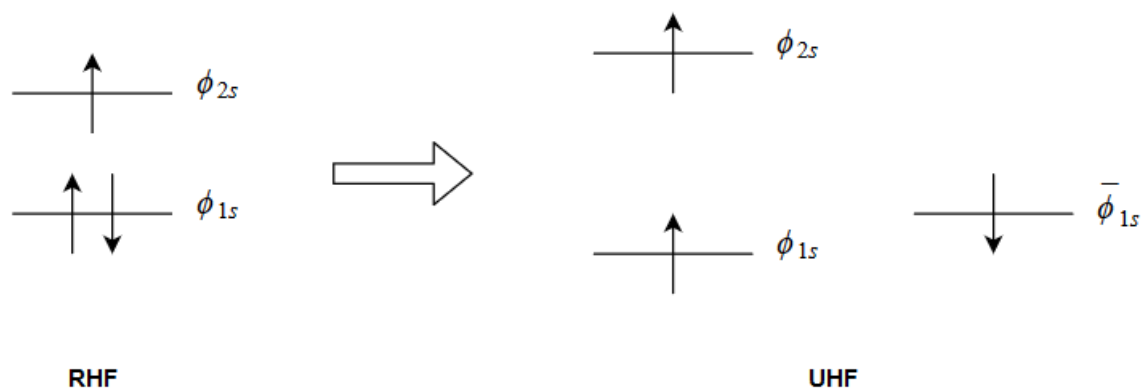




**Figura 4.1.** Confronto dell'errore commesso dai tre basis sets adoperati

I valori calcolati computazionalmente appaiono essere molto vicini a quelli sperimentali, con un margine di errore che va dallo 0.4% nel calcolo dello stato fondamentale del Neon usando la base 6-31G, ad un errore massimo del 4.6% nel calcolo dello stato fondamentale del Litio usando la base STO-3G. Confrontando la media degli errori relativi per ogni base si osserva che la 6-31G è due volte più precisa della STO-3G, mentre la 3-21G ha una precisione media rispetto alle altre due. Enfatizziamo il fatto che gli scarti relativi presenti nella tabella (4.2) sono tutti positivi. Ciò ci conferma che il metodo di Hartree-Fock sottostima sempre l'energia legante di un atomo. Ricordando che convenzionalmente l'energia di uno stato legato è negativa, deduciamo che il metodo di Hartree-Fock predice sempre stati più alti in energia. Questo succederebbe anche nel caso ideale in cui si utilizzasse una base completa composta da infinite autofunzioni e si attuassero infinite iterazioni nel calcolo. Infatti ci sarebbe comunque un errore di sovrastima dell'energia dato dall'ipotesi semplificativa di separabilità delle autofunzioni elettroniche, che porta alla trascurazione di una parte di energia legante dovuta alla correlazione dei moti dei diversi elettroni.

Osservando il grafico (4.1) degli errori relativi per ogni base in funzione di  $Z$ , appare ancora più chiaro la crescente precisione dei tre metodi. Tutti e tre i grafici però presentano lo stesso andamento alternato. Si osserva ovvero che gli atomi con un numero pari di elettroni sono simulati con maggiore precisione degli atomi con un numero dispari di elettroni. Ciò è in accordo con le aspettative, dato che il codice applica il metodo di Hartree-Fock ristretto. Infatti, come abbiamo visto in questo capitolo, tale metodo impone totale degenerazione rispetto alla coordinata di spin nel calcolo dell'energia. Ciò non è corretto dato che l'energia di correlazione tra elettroni con stesso spin, quando le shell non sono complete, portano ad una modifica della parte spaziale delle autofunzioni, inducendo anche una correzione all'energia. Un metodo che tenta di superare questo limite è il cosiddetto metodo di



**Figura 4.2.** Confronto della descrizione del Ground State del Litio con il metodo ristretto (RHF) e non ristretto (UHF)

Hartree-Fock non ristretto (UHF), che levando il vincolo di uguaglianza delle parti spaziali di spin-orbitali con spin opposto, raddoppia il numero di parametri liberi nel calcolo e allo stesso tempo aumenta drasticamente la precisione delle previsioni. Nella figura (4.2) è rappresentato ad esempio come il metodo ristretto e quello non ristretto descrivono lo stato fondamentale del Litio.

## Conclusioni

Abbiamo verificato come il metodo di Hartree-Fock sia un potente strumento per lo studio delle energie atomiche. Gli errori del metodo dipendono in generale dal tipo di base di funzioni utilizzata, dall'intervallo minimo di convergenza che si sceglie nell'iterazione, dalla scelta di utilizzare il metodo ristretto o non ristretto e infine dall'ipotesi di base di separabilità delle autofunzioni elettroniche. Nel nostro caso specifico, con l'applicazione del metodo ristretto e l'utilizzo delle basi STO-3G, 3-21G e 6-31G per calcolare le energie totali degli stati fondamentali dei primi atomi della tavola periodica, abbiamo trovato un ottimo accordo tra i valori computazionali e quelli sperimentali. In particolare abbiamo verificato come la scelta di basi che comprendano una maggiore varietà di funzioni porti a valori di energia più precisi, e abbiamo osservato direttamente gli errori implicati da un utilizzo del metodo ristretto rispetto a quello non ristretto.

# Appendice

## Le Regole Empiriche di Slater

Nella sezione (2.2) abbiamo introdotto gli orbitali di Slater, che hanno stessa parte angolare degli orbitali idrogenoidi, ma diversa parte radiale. Osserviamo la parte radiale degli orbitali idrogenoidi, ignorando i polinomi di Laguerre.

$$R_{nlm}(r) = Nr^{n-1}e^{-\frac{Zr}{n}}$$

Il concetto delle regole di Slater è di tentare di conservare la stessa forma anche per orbitali elettronici di atomi con più di un solo elettrone. A tal fine si impongono degli aggiustamenti alle costanti  $n$  e  $Z$  per far sì che i calcoli teorici corrispondano ai valori di energia sperimentali

$$R_{n^*s}(r) = Nr^{n^*-1}e^{-\frac{Z-s}{n^*}r}$$

Dove  $\frac{Z-s}{n^*}$  corrisponde a ciò che nella sezione (1.3.2) era stata chiamata  $\alpha$ .

Slater determinò delle regole per valutare tali correzioni in base all'atomo in considerazione e all'orbitale di tale atomo che si sta studiando. Il valore di  $n^*$  è in corrispondenza biunivoca con il valore di  $n$ , come mostrato nella tabella.

Regola di Slater per $n^*$						
$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1	2	3	3.7	4.0	4.2

Determinare il valore di  $s$  invece è più complesso. Bisogna innanzitutto dividere in gruppi gli orbitali, distinguendoli per numero quantico  $n$  e  $l$ , tranne nel caso di orbitali  $s$  e  $p$  che vengono fatti appartenere allo stesso gruppo. Ad esempio:

$$[1s][2s, 2p][3s, 3p][3d][4s, 4p][4d][4f]$$

Ad ogni gruppo ora si associa un certo valore di  $s$  ricavato come somma di due contributi, dei quali il secondo dipende dal tipo di gruppo in considerazione:

- Un contributo di 0.35 per ogni altro elettrone presente nello stesso gruppo dell'elettrone che si sta considerando (tranne nell' $1s$  in cui l'altro elettrone pesa 0.30)

- Se il gruppo è di tipo  $[ns, np]$  si aggiunge un contributo di 0.85 per ogni elettrone con numero quantico principale  $n - 1$  e un contributo di 1.00 per ogni elettrone con numero quantico principale minore di  $n - 1$ .
- Se il gruppo è del tipo  $[nd]$  o  $[nf]$  si aggiunge un contributo di 1.00 per ogni elettrone con numero quantico principale minore di  $n$  ed ogni elettrone con numero quantico principale  $n$  e momento angolare minore di  $l$

Una volta determinati  $n^*$  e  $s$ , si può determinare  $\alpha$  e quindi ricavare la forma di ogni orbitale di Slater.

# Bibliografia

- [1] Luigi E. Picasso *Lezioni di Meccanica Quantistica*
- [2] B.H. Bransden, C.J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Pearson; 2nd edition, 2003.
- [3] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry* Pearson; 7th Edition, 2014.
- [4] EMSL Basis Set Exchange <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [5] John P. Lowe, Kirk A. Peterson. *Quantum chemistry*. Elsevier Academic Press; 3rd edition, 2006.
- [6] A. Szabo, N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry* Dover Publications, Inc.
- [7] <https://github.com/langemf/HartreeFock>
- [8] David R. Lide (ed) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press; 84th Edition, 2003.
- [9] Mohr, Peter J.; Newell, David B.; Taylor, Barry N., *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants* 2014.
- [10] J. C. Slater. *Atomic Shielding Constants* Phys. Rev., vol. 36, n° 1, 1930.