



UNIVERSITÀ DEL SALENTO
FACOLTÁ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E
NATURALI
Corso di Laurea in Fisica

METODI MONTE CARLO
PER LO STUDIO
DELLA MOLECOLA DI IDROGENO

Relatore:

Prof. Giampaolo CO'

Laureando:

Luca Armando NUTRICATI

Anno Accademico 2015/2016

Indice

Introduzione	1
1 La molecola di idrogeno	3
2 Integrazione Monte Carlo e algoritmo di Metropolis	6
2.1 Tecniche Monte Carlo	6
2.2 Algoritmo di Metropolis	10
3 Calcolo dell'energia	11
3.1 Scelta della funzione d'onda di prova	12
3.2 Calcolo variazionale	16
3.2.1 Calcolo con un unico parametro variazionale	20
3.2.2 Calcolo con due parametri variazionali	24
4 Conclusioni	29
4.1 Validità del calcolo variazionale	29
4.2 Prospettive future	32
4.2.1 Miglioramenti della funzione d'onda di prova	32
4.2.2 Metodo variazionale e suo superamento	32
A Codice	33
Bibliografia	36

Introduzione

Uno dei punti cardine della meccanica quantistica è la determinazione dello spettro energetico di un sistema. Questo problema, seppur con qualche complicazione, può essere risolto analiticamente nel caso di sistemi molto semplici, come ad esempio l'atomo di idrogeno. Nella maggior parte dei casi, invece, la soluzione analitica non esiste. Da qui l'esigenza di sviluppare e implementare dei metodi numerici in grado di risolvere le equazioni differenziali che descrivono i sistemi quantistici.

Negli ultimi decenni, con lo sviluppo tecnologico e con l'enorme crescita della potenza di calcolo, riusciamo a descrivere una vasta gamma di fenomeni con precisione incredibilmente alta.

Lo scopo di questa tesi è quello di studiare un metodo numerico per la stima dell'energia dello stato fondamentale di un sistema. Il sistema che abbiamo scelto di studiare è la molecola di idrogeno, il quale risulta relativamente semplice, in quanto composto da due protoni e due elettroni.

Capitolo 1

La molecola di idrogeno

In questo capitolo ci proponiamo di far luce sul contesto in cui collociamo il problema affrontato e di impostare le equazioni il cui metodo risolutivo verrà descritto nei capitoli successivi.

Il sistema che verrà studiato è la molecola di idrogeno H_2 , formata dal legame di due atomi di idrogeno. Un atomo di idrogeno è un sistema costituito da un protone e un elettrone interagenti tramite interazione elettromagnetica. La molecola H_2 , dunque, sarà formata complessivamente da due protoni e due elettroni. Considerando esclusivamente le interazioni coulombiane, il sistema è descritto dalle forze di attrazione tra gli elettroni e i nuclei e da quelle di repulsione tra i due elettroni e i due nuclei.

L'ambito in cui sviluppiamo la trattazione è quello della meccanica quantistica non relativistica: le energie in gioco sono infatti dell'ordine dell'elettronvolt, molto minori, quindi, della massa a riposo dei costituenti del sistema (circa 0.5MeV per l'elettrone e circa 1GeV per il protone).

Nella Figura 1.1 mostriamo il sistema di coordinate scelto per la descrizione della molecola di idrogeno.

Il centro di questo sistema è posizionato a metà del segmento che collega i due protoni. I vettori $\vec{S}/2$ e $-\vec{S}/2$, che giacciono sull'asse z , sono i vettori posizione dei due protoni. La distanza tra i due protoni sarà quindi pari a S e \vec{r}_{iL} e \vec{r}_{iR} sono i vettori posizione dell'elettrone i -esimo rispetto al nucleo posizionato in $\vec{S}/2$ e in $-\vec{S}/2$ rispettivamente. Se $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ e $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ sono le coordinate dei due elettroni rispetto all'origine degli assi, allora:

$$\begin{aligned}\vec{r}_{iL} &= (x_i, y_i, z_i + S/2) \\ \vec{r}_{iR} &= (x_i, y_i, z_i - S/2),\end{aligned}\tag{1.1}$$

dove i può essere uguale a 1 o a 2, dipendentemente se si sta considerando l'elettrone 1 o 2.

L'equazione di Schrödinger da risolvere è:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{S}, t) = H(t) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{S}, t),\tag{1.2}$$

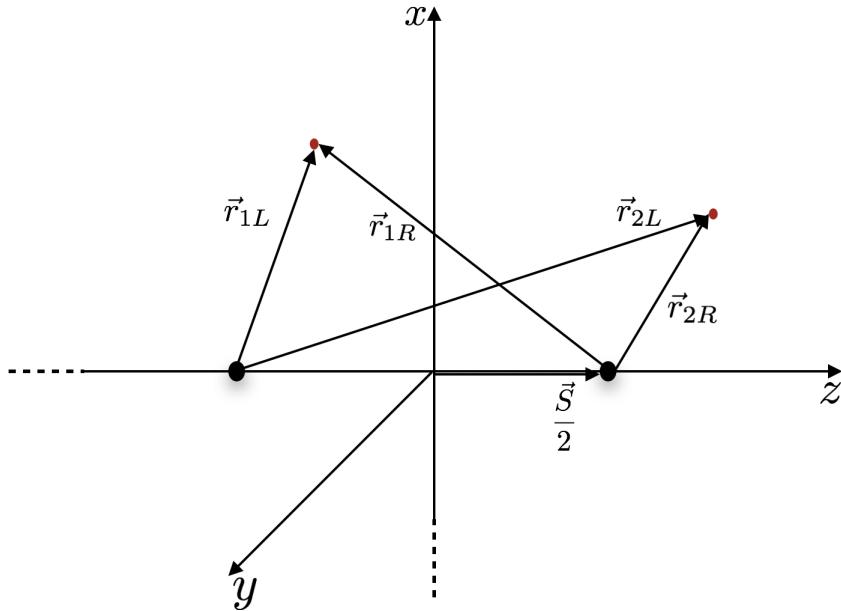


Figura 1.1: Molecola di idrogeno e distanze elettrone-nucleo.

dove $|\Psi\rangle$ è la funzione d'onda del sistema e H è l'operatore hamiltoniano. Si tratta di un problema a quattro corpi in cui l'hamiltoniana totale è composta dai contributi cinetici dei due elettroni e dei due protoni sommati all'energia potenziale del sistema, ovvero:

$$H_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_{e1}^2 + \nabla_{e2}^2) - \frac{\hbar^2}{2m_p}(\nabla_{pR}^2 + \nabla_{pL}^2) + V, \quad (1.3)$$

dove i pedici $e1$ e $e2$ indicano che le derivate seconde del laplaciano devono essere svolte rispetto alle coordinate del primo e del secondo elettrone rispettivamente; mentre i pedici pR e pL indicano che esse devono essere svolte rispetto a quelle del protone posizionato in $\vec{S}/2$ e in $-\vec{S}/2$ rispettivamente.

Il primo termine rappresenta il contributo cinetico dei due elettroni, il secondo quello relativo ai protoni. Considerando esclusivamente l'interazione coulombiana, possiamo esprimere il potenziale V come la somma dei potenziali attrattivi tra elettrone-nucleo e repulsivi tra i due nuclei e i due elettroni:

$$V(r_{1L}, r_{1R}, r_{2L}, r_{2R}, r_{12}; S) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1L}} + \frac{1}{r_{1R}} + \frac{1}{r_{2L}} + \frac{1}{r_{2R}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{S} \right), \quad (1.4)$$

dove r_{12} è la distanza fra i due elettroni.

Dato che i protoni sono molto più massivi degli elettroni, trascuriamo il moto dei due nuclei e quindi i loro contributi cinetici (approssimazione di *Born-Oppenheimer* [McQu83]). Per questo motivo possiamo approssimare l'hamiltoniana in questo modo:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V, \quad (1.5)$$

dove abbiamo sottinteso il pedice e nell'operatore laplaciano per indicare che le coordinate rispetto alle quali si devono svolgere le derivate sono quelle degli elettroni. Osserviamo inoltre che nell'approssimazione di *Born-Oppenheimer* si trascura solo il moto dei due protoni ma non l'interazione fra essi: nell'espressione del potenziale, infatti, rimane ancora il termine repulsivo tra i due protoni.

L'equazione di Schrödinger assume l'espressione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) + V\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)}{\partial t}. \quad (1.6)$$

Nell'espressione precedente abbiamo eliminato la dipendenza della funzione d'onda da S , che rimarrà un parametro esterno. Il calcolo viene svolto dopo aver fissato il valore di questo parametro.

L'operatore hamiltoniano non dipende dal tempo, quindi possiamo ricorrere al metodo della separazione delle variabili per risolvere l'equazione (1.6). A tal proposito fattorizziamo la funzione d'onda separando la parte dipendente dalle coordinate dei due elettroni da quella dipendente dal tempo:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(t), \quad (1.7)$$

e sostituendo nella (1.6) si avranno due equazioni, una per ψ e una per χ , ovvero:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \epsilon\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ i\hbar\frac{\partial\chi(t)}{\partial t} = \epsilon\chi(t) \end{cases}, \quad (1.8)$$

dove ϵ è l'energia del sistema di due elettroni.

La dipendenza temporale della funzione d'onda Ψ si ottiene risolvendo la seconda equazione del sistema (1.8). Si ha che:

$$\chi(t) = \chi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon t}, \quad (1.9)$$

dove χ_0 è l'ampiezza iniziale.

Consideriamo ora la prima equazione dello stesso sistema. Passando alla notazione in *ket* e *bra*, riscriviamo:

$$H|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle. \quad (1.10)$$

Applicando $\langle\psi|$ ad entrambi i membri si ricava l'espressione dell'energia:

$$\epsilon = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\tau}{\int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2d\tau}. \quad (1.11)$$

Osserviamo che l'integrale è da intendersi esteso a tutto lo spazio e che abbiamo usato la notazione $d\tau = d^3r_1 d^3r_2$.

Questa è l'equazione che useremo in seguito per il calcolo dell'energia della molecola nel suo stato fondamentale.

Capitolo 2

Integrazione Monte Carlo e algoritmo di Metropolis

2.1 Tecniche Monte Carlo

In questo capitolo illustriamo come utilizzare dei metodi Monte Carlo per il calcolo di integrali, partendo dal caso più semplice di un integrale unidimensionale.

Supponiamo di voler calcolare:

$$\int_a^b f(x)dx, \quad (2.1)$$

dove f è una funzione continua di variabile reale a valori reali.

Per illustrare la tecnica Monte Carlo che utilizzeremo è necessario fare uso di alcuni semplici concetti di probabilità. Dobbiamo, quindi, cambiare leggermente prospettiva: la variabile x sarà considerata d'ora un poi come uno dei possibili valori di una variabile casuale continua X che può variare nell'intervallo $[a, b]$.

Consideriamo una distribuzione uniforme continua nello stesso intervallo. La sua densità di probabilità è:

$$h(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a}, & x \in [a, b] \\ 0, & \text{altrove} \end{cases}. \quad (2.2)$$

Se X è distribuita uniformemente nell'intervallo $[a, b]$, allora il valore atteso di $f(X)$ è:

$$E[f(X)] = \int_a^b h(x)f(x)dx = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x)dx. \quad (2.3)$$

Dato un campione $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ della variabile aleatoria X , una stima del valore atteso è la media:

$$E[f(X)] \approx \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(x_k), \quad (2.4)$$

dove N è il numero dei punti x_k in cui viene calcolata la funzione f .

Per la legge dei grandi numeri la media converge al valore atteso per $N \rightarrow \infty$. Quindi, combinando la (2.4) con la (2.3), possiamo stimare l'integrale (2.1):

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{b-a}{N} \sum_{k=1}^N f(x_k). \quad (2.5)$$

Nella pratica, quindi, per applicare la tecnica Monte Carlo appena descritta è necessario generare una sequenza di N numeri casuali distribuiti uniformemente, calcolare la media della funzione f in questi punti e moltiplicare la media calcolata per l'ampiezza dell'intervallo di integrazione. Per calcolare l'errore che si compie stimando l'integrale con questa tecnica, osserviamo che il quadrato dell'errore associato alla media (2.4) è:

$$\sigma_f^2 = \frac{\sigma_f^2}{N} = \frac{E[f(X)^2] - E[f(X)]^2}{N} \approx \frac{1}{N} \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f^2(x_k) - \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(x_k) \right)^2 \right]. \quad (2.6)$$

e quindi, propagando l'errore, si ha che $(b-a)\sigma^2$ è l'errore associato alla stima dell'integrale.

Osserviamo che l'errore decresce come $\frac{1}{\sqrt{N}}$ e che è tanto più piccolo quanto più la funzione f è stabile nell'intervallo di integrazione. Per giustificare quest'ultima affermazione osserviamo che la quantità σ_f^2 è una stima di quanto la funzione devia dal suo valore medio nell'intervallo di integrazione. E' chiaro, a questo punto, che per funzioni che variano poco, σ_f^2 è piccolo e dunque l'errore sulla stima dell'integrale sarà minore.

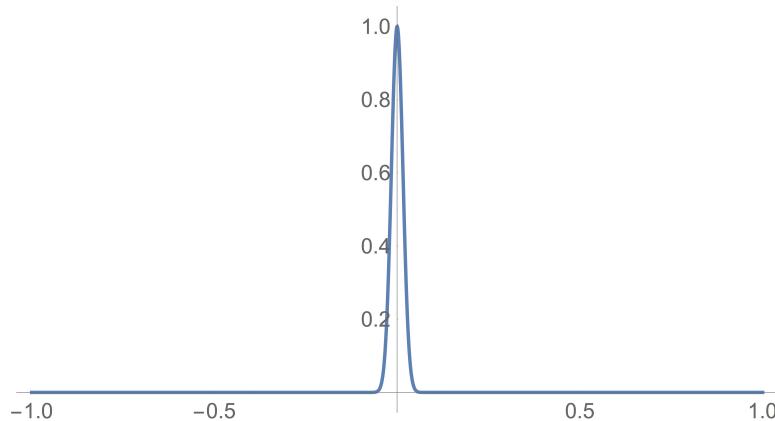


Figura 2.1: Grafico di e^{-2000x^2} .

Consideriamo per esempio una funzione che ha un picco molto pronunciato e molto stretto nell'intorno di un punto e che è quasi nulla in tutti gli altri punti, come in Figura 2.1. L'applicazione del metodo finora descritto risulta in questo caso poco efficace: è

necessario, infatti, che nella regione di picco ci sia un numero molto alto di punti, in modo tale che il campione della funzione, $\{f(x_1), f(x_2), \dots, f(x_N)\}$, riproduca bene l'andamento di f . Tuttavia, in questi casi, generare punti uniformemente distribuiti non è la scelta migliore, perché nelle regioni in cui la funzione varia poco avremmo un numero di punti inutilmente alto.

Per ottimizzare la tecnica si potrebbe pensare di generare i punti casuali secondo una distribuzione non uniforme il più simile possibile alla funzione integranda, in modo tale da addensare i punti nelle regioni dove è maggiore il contributo all'integrale.

Supponiamo che la funzione f possa essere fattorizzata nel prodotto di due funzioni g e h . Avremo che, riscrivendo l'integrale (2.1):

$$\int_a^b f(x)dx = \int_a^b h(x)g(x)dx, \quad (2.7)$$

dove h è una funzione continua e tale che $\int_a^b h(x)dx = 1$, ovvero tale che possa essere considerata una funzione di densità di probabilità.

Analogamente a quanto detto prima, osserviamo che la (2.7) non è altro che il valore atteso della variabile casuale $g(X)$, con X variabile casuale che segue la distribuzione h . Possiamo quindi procedere alla stima dell'integrale e dell'errore associato attraverso le formule descritte precedentemente.

Se sfruttata bene, questa tecnica presenta dei vantaggi rispetto alla tecnica descritta precedentemente: se si riesce a fattorizzare la funzione f come prodotto di due funzioni che hanno circa lo stesso andamento, si avranno più punti nelle regioni in cui è grande il contributo all'integrale e pochi punti nelle regioni in cui il contributo è piccolo. Sostanzialmente, questa tecnica, non è altro che una generalizzazione della tecnica precedente in cui invece di generare i numeri casuali uniformemente distribuiti, si generano punti che seguono una distribuzione generica h .

Per esempio, supponiamo di voler calcolare il seguente integrale non analitico:

$$\int_{-1}^1 \frac{e^{-x^2}}{1+x^2} dx. \quad (2.8)$$

Poniamo:

$$\begin{aligned} g(x) &= e^{-x^2} \\ h(x) &= \frac{2}{\pi} \frac{1}{1+x^2}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

dove il fattore $\frac{2}{\pi}$ serve a garantire la normalizzazione della funzione di densità di probabilità nell'intervallo $[-1, 1]$. Rappresentiamo le due funzioni nella Figura 2.2.

Osserviamo che l'andamento delle due funzioni è molto simile, dunque quella scelta è una buona fattorizzazione. Posto $N = 10^5$ stimiamo l'integrale generando i numeri prima uniformemente e poi secondo una distribuzione h . I risultati ottenuti sono presentati nella Tabella 2.1. Confrontiamo il valore dell'integrale calcolato con il software *Mathematica*

Distribuzione utilizzata	Stima	Errore
Uniforme	1.240	0.002
$h(x) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{1+x^2}$	1.2371	0.0009

Tabella 2.1: Risultati dell'integrale (2.8) ottenuti utilizzando un campionamento uniforme e uno che segue la distribuzione h .

(1.23764) con il risultato ottenuto generando i numeri uniformemente e con quello ottenuto generandoli secondo la distribuzione h . Osserviamo, in accordo con quanto si era predetto, che la stima utilizzando numeri che seguono la distribuzione h risulta più precisa e accurata, perché in questo caso i numeri sono concentrati nell'intorno di zero, laddove c'è più contributo all'integrale.

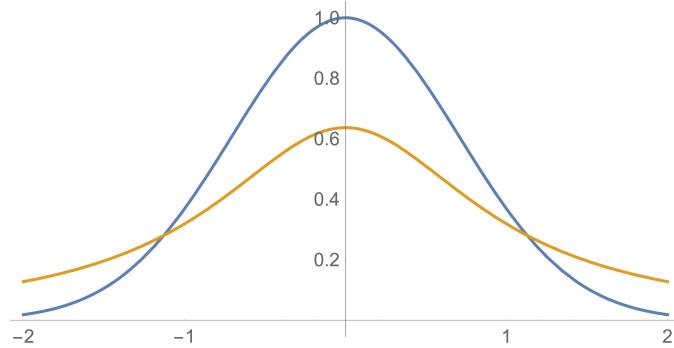


Figura 2.2: Grafico di g (in blu) e h (in giallo) le cui espressioni sono nella (2.9).

Il tutto si può generalizzare facilmente a funzioni di n variabili, ovvero al calcolo di integrali del tipo:

$$\int_E f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \cdot \dots \cdot dx_n, \quad (2.10)$$

dove $E \subseteq \mathbb{R}^n$. Si procede analogamente a quanto fatto prima fattorizzando opportunamente la funzione:

$$\int_E f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \cdot \dots \cdot dx_n = \int_E h(x_1, x_2, \dots, x_n) g(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \cdot \dots \cdot dx_n. \quad (2.11)$$

Si generano, quindi, N vettori di numeri casuali che seguono la distribuzione h e si calcola la media della funzione g in quei punti.

2.2 Algoritmo di Metropolis

A questo punto il problema che si vuole affrontare è la generazione di N vettori di numeri casuali che seguono la distribuzione h . Chiamiamo \vec{r} la variabile aleatoria e $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}$ il campione che da essa bisogna estrarre. La procedura che descriviamo per estrarre il campione va sotto il nome di algoritmo di Metropolis [Met53, Koo86]. Qui di seguito viene brevemente esposto:

- Dato un valore \vec{r}_k della variabile aleatoria \vec{r} , si sceglie un altro valore spostandosi da \vec{r}_k in maniera casuale in un cubo n-dimensionale centrato su \vec{r}_k . Chiamiamo questo nuovo valore di prova \vec{r}_* . Il cubo entro cui sceglieremo il nuovo valore ha lato 2δ , dove δ è un valore scelto a priori secondo un preciso criterio che chiariremo dopo;
- Si calcola il rapporto $w = h(\vec{r}_*)/h(\vec{r}_k)$;
- Se $w \geq 1$ si accetta il nuovo valore $\vec{r}_* = \vec{r}_{k+1}$;
- Se invece $w < 1$ il nuovo valore deve essere accettato con probabilità w . Si genera quindi un numero casuale q distribuito uniformemente nell'intervallo $[0, 1]$;
- Se $q \leq w$ si accetta il nuovo valore $\vec{r}_* = \vec{r}_{k+1}$;
- Se invece $r > w$ il nuovo valore viene rigettato e si riparte da \vec{r}_k .

Per funzionare l'algoritmo ha bisogno di un valore iniziale \vec{r}_0 che deve essere scelto a priori.

Dopo un certo numero di volte, diciamo n_* , che questo ciclo viene ripetuto, si avranno gli n vettori di numeri casuali cercati distribuiti secondo la h . Per avere un buon campionamento, in genere si sceglie δ in modo tale che $n/n_* \approx 1/2$ [Koo86].

Capitolo 3

Calcolo dell'energia

In questo capitolo ci proponiamo di calcolare l'energia dello stato fondamentale della molecola di idrogeno usando la tecnica Monte Carlo descritta nel capitolo precedente. Abbiamo visto che una volta nota la funzione d'onda di un certo stato della molecola, è possibile calcolare l'energia dello stesso stato usando la (1.11). Per conoscere la funzione d'onda, però, è necessario risolvere la prima equazione differenziale del sistema (1.8), problema abbastanza complicato che non ha soluzione analitica.

L'approccio che noi utilizzeremo è di tipo variazionale. A tal proposito, consideriamo un sistema con hamiltoniana H indipendente dal tempo. L'equazione di Schrödinger corrispondente è:

$$H |\Psi\rangle = \epsilon |\Psi\rangle. \quad (3.1)$$

Supponiamo che l'energia e la funzione d'onda corrispondente siano quelle dello stato fondamentale. Allora, si può dimostrare che, considerando l'energia del sistema come un funzionale di Ψ , la ricerca del minimo, ovvero la soluzione di

$$\delta\epsilon[\Psi] = \delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0, \quad (3.2)$$

corrisponde a risolvere l'equazione di Schrödinger [Coh75]. In altre parole, la funzione $|\Psi\rangle$ che minimizza il funzionale (3.2) è autostato di H .

Si può dimostrare inoltre che, dato uno stato arbitrario $|\psi\rangle$, il valore atteso dell'energia soddisfa la diseguaglianza

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \leq \epsilon_0, \quad (3.3)$$

dove ϵ_0 indica il più basso autovalore di H , cioè l'energia dello stato fondamentale del sistema.

Sceglieremo, secondo criteri che chiariremo in seguito, una funzione d'onda di prova, ψ^t , che descriva in maniera approssimata lo stato fondamentale della molecola. Questa funzione dipenderà, oltre che dalla posizione dei due elettroni, anche da un certo numero di parametri $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\}$, che brevemente indicheremo con α . Considerando, ora, la famiglia

di stati di prova $|\psi^t(\alpha)\rangle$ abbiamo che:

$$\epsilon(\alpha) = \frac{\langle\psi^t(\alpha)|H|\psi^t(\alpha)\rangle}{\langle\psi^t(\alpha)|\psi^t(\alpha)\rangle} \leq \epsilon_0 \text{ per ogni } \alpha \text{ dei parametri.} \quad (3.4)$$

Concludiamo, quindi, che è possibile ottenere un limite superiore per l'energia dello stato fondamentale cercando il minimo del funzionale $\epsilon(\alpha)$ e questo limite è tanto più vicino all'autovalore dell'energia dello stato fondamentale quanto meglio $|\psi(\alpha)\rangle$ approssima l'autofunzione di H .

3.1 Scelta della funzione d'onda di prova

Il problema si sposta adesso sulla scelta della funzione d'onda di prova. È evidente che questa funzione deve poter essere espressa in termini di funzioni analitiche che contengono dei parametri. I valori di questi ultimi verranno fatti variare per cercare il minimo del funzionale.

Per scegliere l'espressione della funzione d'onda di prova semplifichiamo il problema.

$$\tilde{V}(r_{1L}, r_{1R}, r_{2L}, r_{2R}; S) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1L}} + \frac{1}{r_{1R}} + \frac{1}{r_{2L}} + \frac{1}{r_{2R}} - \frac{1}{S} \right). \quad (3.5)$$

In quest'approssimazione l'hamiltoniana del sistema è somma di hamiltoniane indipendenti per ogni elettrone. L'autofunzione globale è data dal prodotto delle funzioni d'onda che descrivono separatamente il moto di ogni elettrone. Sceglieremo l'elettrone 1: esso sarà attratto dai due nuclei, supponiamo posti a distanza $S = 2\text{\AA}$ e si muoverà nel potenziale rappresentato in Figura 3.1.

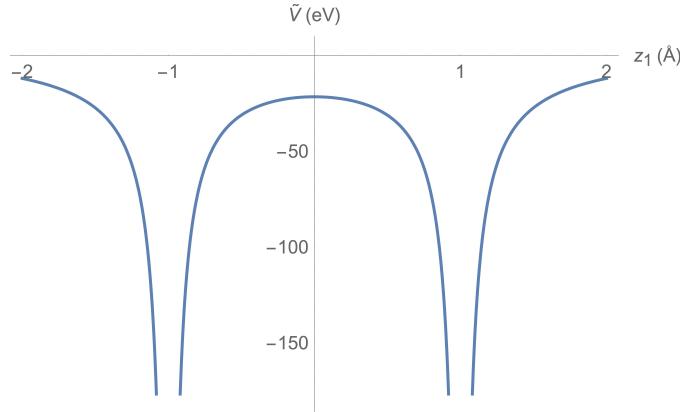


Figura 3.1: Potenziale \tilde{V} rappresentato in funzione della sola variabile z_1 , con x_1 e y_1 pari a zero.

Osserviamo che nei punti 1\AA e -1\AA , dove sono posizionati i due nuclei, il potenziale diverge, comportamento che ci aspettavamo dal momento che nella nostra trattazione i

protoni sono considerati particelle puntiformi dotate di carica $+e$.

Supponiamo ora che l'elettrone 1 sia nello stato fondamentale, molto vicino al nucleo posizionato in $\vec{S}/2$. Data la forma del potenziale, possiamo trascurare l'attrazione di cui risente l'elettrone per la presenza dell'altro nucleo e ciò equivale a trascurare il termine in $1/r_{1L}$ nell'espressione del potenziale \tilde{V} . Analogamente, rifacciamo lo stesso ragionamento per l'elettrone 2 supponendo che anche esso sia nello stato fondamentale, molto vicino al nucleo posizionato in $-\vec{S}/2$. Questo significa che nell'espressione di \tilde{V} , (3.5), i termini r_{1L} e r_{2r} non vengono considerati.

Alla luce di queste approssimazioni, la prima equazione del sistema (1.8) diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{S}/2|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 + \vec{S}/2|} - \frac{1}{S}\right)\psi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \epsilon_{12}\psi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.6)$$

Poiché l'equazione è a variabili separabili, si procede alla fattorizzazione:

$$\psi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2), \quad (3.7)$$

e si ottiene il sistema di equazioni:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2\phi_1(\vec{r}_1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{S}/2|}\phi_1(\vec{r}_1) = (\epsilon_{12} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{S})\phi_1(\vec{r}_1) \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2\phi_2(\vec{r}_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_2 + \vec{S}/2|}\phi_2(\vec{r}_2) = (\epsilon_{12} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{S})\phi_2(\vec{r}_2) \end{cases}. \quad (3.8)$$

La prima è l'equazione di un elettrone che si muove in un potenziale coulombiano attrattivo centrato in $\vec{S}/2$; la seconda è identica alla prima se non per il fatto che il potenziale è centrato in $-\vec{S}/2$. Quindi, la seconda soluzione si ottiene traslando opportunamente la prima.

La soluzione di entrambe le equazioni è quella dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale traslata opportunamente per il primo e per il secondo elettrone [Coh75]:

$$\begin{cases} \phi_1(\vec{r}_1) = \sqrt{\frac{a_0^3}{\pi}}e^{-a_0|\vec{r}_1 - \vec{S}/2|}Y_{00} \\ \phi_2(\vec{r}_2) = \sqrt{\frac{a_0^3}{\pi}}e^{-a_0|\vec{r}_2 + \vec{S}/2|}Y_{00} \end{cases}, \quad (3.9)$$

dove $a_0 = m_e e^2 / 4\pi\epsilon_0\hbar^2$ e Y_{00} è l'armonica sferica.

D'ora in poi, per brevità, l'argomento delle funzioni (3.9) indicherà dove esse sono centrate. Quindi, per le due funzioni (3.9) avremo:

$$\begin{cases} \phi(\vec{r}_1 - \vec{S}/2) \equiv \phi_1(\vec{r}_1) \\ \phi(\vec{r}_2 + \vec{S}/2) \equiv \phi_2(\vec{r}_2) \end{cases}. \quad (3.10)$$

Nulla vieta di ripetere lo stesso ragionamento scambiando l'indice 1 del primo elettrone con l'indice 2 del secondo, ovvero immaginando che il secondo elettrone sia molto vicino al nucleo in $\vec{S}/2$ e che il primo sia molto vicino a quello in $-\vec{S}/2$. In questo modo si otterrebbe l'equazione (3.6) con gli indici scambiati la cui soluzione è la (3.7) con gli indici scambiati.

Torniamo di nuovo alla molecola di idrogeno e consideriamo il sistema (1.8). Se l'elettrone 1 è molto vicino al nucleo in $\vec{S}/2$ e l'elettrone 2 a quello in $-\vec{S}/2$, ci aspettiamo che la funzione d'onda ψ si comporti approssimativamente come la (3.7), ovvero:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \phi(\vec{r}_1 - \vec{S}/2)\phi(\vec{r}_2 + \vec{S}/2). \quad (3.11)$$

Posizionando l'elettrone 1 attorno a $\vec{S}/2$ e il 2 a $-\vec{S}/2$ invece:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \phi(\vec{r}_1 + \vec{S}/2)\phi(\vec{r}_2 - \vec{S}/2). \quad (3.12)$$

Queste due soluzioni sono approssimate perché sono state ottenute trascurando la repulsione tra gli elettroni e l'attrazione col nucleo più lontano.

La probabilità di trovare l'elettrone 1 in un volume infinitesimo $dx_1 dy_1 dz_1$ ($d\tau_1$ brevemente) e l'elettrone 2 nel volume $dx_2 dy_2 dz_2$ ($d\tau_2$ brevemente) deve essere la stessa di trovare l'elettrone 2 nel volume $d\tau_1$ e l'elettrone 1 nel volume $d\tau_2$. Per questo motivo le funzioni di prova devono soddisfare il requisito

$$|\psi^t(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = |\psi^t(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (3.13)$$

da cui:

$$\psi^t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \psi^t(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (3.14)$$

Affinché sia soddisfatta la (3.14), costruiamo due funzione d'onda di prova come una combinazione lineare delle (3.12) e (3.11):

$$\psi_{\pm}^t(\vec{r}_1, \vec{r}_2; a, S) = \phi(\vec{r}_1 - \vec{S}/2; a)\phi(\vec{r}_2 + \vec{S}/2; a) \pm \phi(\vec{r}_1 + \vec{S}/2; a)\phi(\vec{r}_2 - \vec{S}/2; a). \quad (3.15)$$

I parametri variazionali sono a e S : il primo è il coefficiente che compare nell'esponenziale delle funzioni d'onda dello stato fondamentale dell'idrogeno (che non ha più valore a_0 , trattandosi adesso di una molecola di idrogeno e non di un atomo isolato); il secondo è la distanza fra i due nuclei.

Come sappiamo la funzione d'onda di prova totale dei due elettroni deve contenere, oltre alla parte spaziale, anche la parte di spin. Inoltre, deve essere antisimmetrica per lo scambio dei due elettroni, poiché si tratta di un sistema fermionico. Osserviamo che ψ_+^t è simmetrica e che ψ_-^t è antisimmetrica, perché:

$$\begin{aligned} \psi_+^t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_+^t(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \\ \psi_-^t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -\psi_-^t(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Nel primo caso, quindi, la parte di spin della funzione d'onda deve essere antisimmetrica per garantire la totale antisimmetria e nel secondo caso simmetrica per lo stesso motivo.

Tuttavia, l'hamiltoniana del sistema non agisce sulla parte di spin della funzione d'onda e questo ci consente di procedere con la trattazione considerando solo la parte spaziale della funzione d'onda.

Nella Figura 3.2 mostriamo il modulo quadro di ψ_+^t fissando $a \equiv a_0$ e $S = 2\text{\AA}$. Poiché la ψ_+^t dipende da sei variabili (tre coordinate del primo elettrone più le altre tre del secondo), poniamo $x_1 = x_2 = y_1 = y_2 = 0$ e rappresentiamo $|\psi_+^t|^2$ in funzione z_1 e z_2 (ricordiamo che l'asse z è l'asse su cui abbiamo posizionato i due nuclei e che la distanza tra essi è 2\AA).

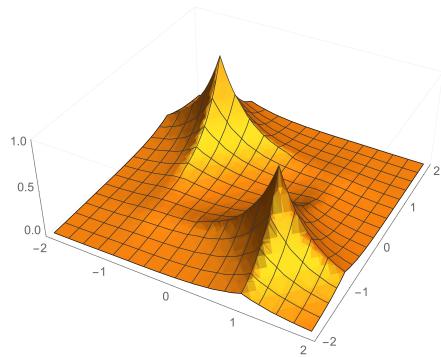


Figura 3.2: Grafico di $|\psi_+^t|^2$ (espressa in \AA^{-6}) in funzione di z_1 e z_2 espresse in \AA .

Dalla Figura 3.2 osserviamo che la funzione presenta due punti di massimo: in $(1, -1)$ e $(-1, 1)$. Ciò vuol dire che la probabilità di trovare i due elettroni ognuno molto vicino al proprio nucleo è alta. La probabilità, invece, di trovare i due elettroni molto vicini allo stesso nucleo è bassa dal momento che $|\psi_+^t|^2$ è quasi zero nell'intorno dei punti $(1, 1)$ e $(-1, -1)$.

L'andamento di $|\psi_-^t|^2$ è molto simile a quello di $|\psi_+^t|^2$ mostrato in Figura 3.2. Per poter visualizzare la differenza tra le due funzioni d'onda di prova tagliamo il grafico di $|\psi_+^t|^2$ con un piano perpendicolare al piano (z_1, z_2) e tale da intersecare i due picchi (cioè per $z_1 = z_2$). Rappresentiamo $|\psi_+^t|^2$ e $|\psi_-^t|^2$ in Figura 3.3. Osserviamo che la differenza tra le due funzioni d'onda è che la probabilità di trovare gli elettroni nella regione tra i due nuclei è molto più bassa nel caso di ψ_-^t rispetto a ψ_+^t .

Ribadiamo che le funzioni d'onda di prova non sono soluzioni della prima equazione del sistema (1.8), ma sono approssimazione di essa nell'ipotesi che:

- Entrambi gli elettroni non sono mai molto vicini allo stesso nucleo;
- L'interazione tra gli elettroni è trascurata.

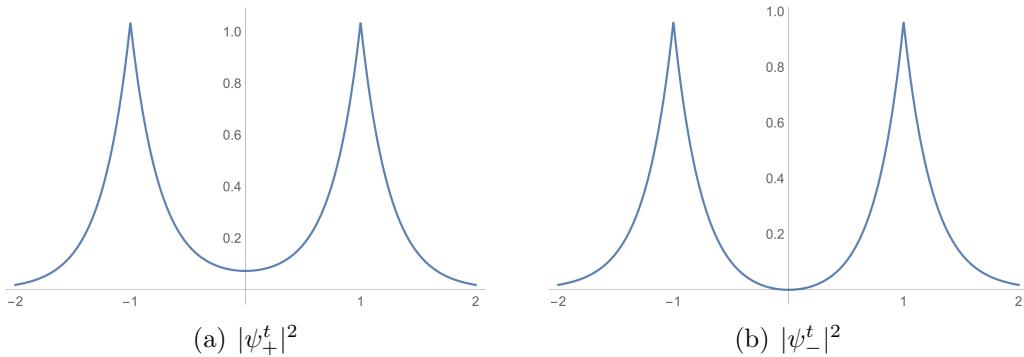


Figura 3.3: Andamento delle due funzioni d'onda di prova nel piano considerato. In ordinata la il modulo quadro della funzione d'onda espresso in \AA^{-6} e in ascissa la variabile $z_1 = z_2$ espressa in \AA .

Dal punto di vista sperimentale lo stato fondamentale della molecola è quello con ${}^1\Sigma$, stato di singoletto con spin totale nullo, quindi antisimmetrico. Questo implica che la parte spaziale della funzione d'onda è simmetrica. Questo risultato anticipa il fatto che ψ_-^t non è una buona funzione d'onda di prova.

3.2 Calcolo variazionale

Scelta la funzione d'onda di prova, riscriviamo la (1.11):

$$\langle \epsilon_{\pm}(a, S) \rangle = \frac{\int \psi_{\pm}^t \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_{\pm}^t + V \psi_{\pm}^t \right) d\tau}{\int |\psi_{\pm}^t|^2 d\tau} = \frac{\int |\psi_{\pm}^t|^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\nabla^2 \psi_{\pm}^t}{|\psi_{\pm}^t|} + V \right) d\tau}{\int |\psi_{\pm}^t|^2 d\tau}. \quad (3.17)$$

Osserviamo che ψ^t è una funzione reale, contenente i parametri variazionali a e S . Quest'ultimo è contenuto anche nell'espressione del potenziale.

Applicando i concetti descritti nel capitolo precedente siamo adesso in grado di stimare l'integrale (3.17) generando, attraverso l'algoritmo di Metropolis, un campione di N vettori di variabili casuali, $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$, che seguono la distribuzione $|\psi_{\pm}|^2$ e calcolare la media:

$$\langle \epsilon_{\pm}(a, S) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\nabla^2 \psi_{\pm}^t(\vec{r}_k)}{\psi_{\pm}^t(\vec{r}_k)} + V(\vec{r}_k) \right). \quad (3.18)$$

Osserviamo che ogni vettore \vec{r}_i è a sei componenti: le prime tre sono le coordinate dell'elettrone 1, le altre tre quelle dell'elettrone 2.

Per il calcolo della quantità (3.18) è necessario esplicitare il laplaciano di ψ_{\pm}^t . Per brevità riscriviamo:

$$\psi_+^t(r_{1L}, r_{1R}, r_{2L}, r_{2R}; a) = \phi(r_{1R})\phi(r_{2L}) \pm \phi(r_{1L})\phi(r_{2R}). \quad (3.19)$$

Le quantità r_{iL} e r_{iR} sono state definite nel primo capitolo: sono la distanza tra l'elettrone i -esimo e il nucleo posizionato in $-\vec{S}/2$ e $\vec{S}/2$ rispettivamente. Osserviamo inoltre che è stata omessa la dipendenza di ϕ dal parametro variazionale a sempre per una questione di brevità di scrittura.

Si ha che:

$$\nabla^2 \psi_{\pm}^t = \nabla_1^2 \psi_{\pm}^t + \nabla_2^2 \psi_{\pm}^t, \quad (3.20)$$

dove i pedici 1 e 2 nell'operatore laplaciano indicano che le variabili rispetto alle quali sono calcolate le derivate sono le coordinate del primo e del secondo elettrone rispettivamente. Quindi:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_{\pm}^t &= \phi(r_{2L}) \nabla_1^2 \phi(r_{1R}) \pm \phi(r_{2R}) \nabla_1^2 \phi(r_{1L}) \\ &+ \phi(r_{1R}) \nabla_2^2 \phi(r_{2L}) \pm \phi(r_{1L}) \nabla_2^2 \phi(r_{2R}). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Osserviamo che il secondo termine al secondo membro è identico al primo termine ma con gli indici 1 e 2 relativi agli elettroni scambiati.

Si calcola:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi(r_{1R})}{\partial x_1^2} &= \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial \phi}{\partial r_{1R}} \frac{\partial r_{1R}}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial}{\partial r_{1R}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial r_{1R}} \frac{\partial r_{1R}}{\partial x_1} \right) \frac{\partial r_{1R}}{\partial x_1} = \\ &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{1R}^2} \frac{x^2}{r_{1R}^2} + \frac{\partial \phi}{\partial r_{1R}} \left(\frac{1}{r_{1R}} - \frac{x^2}{r_{1R}^3} \right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

e analogamente per $\partial^2 \phi(r_{1R})/\partial y_1^2$ e $\partial^2 \phi(r_{1R})/\partial z_1^2$. Ponendo $c = \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} Y_{00}$ si avrà quindi:

$$\nabla_1^2 \phi(r_{1R}) = \frac{\partial^2 \phi_{1s}}{\partial r_{1R}^2} + \frac{2}{r_{1R}} \frac{\partial \phi_{1s}}{\partial r_{1R}} = c a e^{-a r_{1R}} \left(a - \frac{2}{r_{1R}} \right), \quad (3.23)$$

e analogamente per il laplaciano di $\phi(1L)$, $\phi(2R)$ e $\phi(2L)$. Sostituendo nella (3.21) otteniamo:

$$\nabla^2 \psi_{\pm}^t = 2ac^2 e^{-a(r_{1R}+r_{2L})} \left(a - \frac{1}{r_{1R}} - \frac{1}{r_{2L}} \right) \pm 2ac^2 e^{-a(r_{2R}+r_{1L})} \left(a - \frac{1}{r_{1L}} - \frac{1}{r_{2R}} \right). \quad (3.24)$$

Il potenziale completo, che compare nella (3.18), è:

$$V(r_{1L}, r_{1R}, r_{2L}, r_{2R}, r_{12}; S) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1L}} + \frac{1}{r_{1R}} + \frac{1}{r_{2L}} + \frac{1}{r_{2R}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{S} \right) \quad (3.25)$$

Osserviamo che esso, insieme al laplaciano (3.24) diverge quando la distanza di un elettrone da uno dei due nuclei tende a zero. Questo comportamento deriva dall'ipotesi che il protone sia puntiforme. In realtà esso ha dimensioni finite (raggio di circa $1 fm$), struttura interna e, quindi, una sua distribuzione di carica. Ai fini della nostra trattazione ci basta

assumere che esso abbia forma sferica (con raggio 1fm) e distribuzione uniforme di carica. Il potenziale da esso generato, quindi, non ha nessuna singolarità: all'esterno è lo stesso che si avrebbe nel caso puntiforme, mentre all'interno ha un andamento proporzionale al quadrato della distanza dal centro del protone.

In ogni caso dal campione $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ scartiamo i punti che sono a distanze minori di 1fm dal centro di uno dei due nuclei.

Il potenziale V presenta anche un termine proporzionale a $1/r_{12}$, che ha una singolarità per $r_{12} = 0$. Data la forma della funzione d'onda di prova, è abbastanza improbabile che i due elettroni siano molto vicini. Inoltre, data l'estrema improbabilità che l'algoritmo di Metropolis generi un punto con le coordinate dei due elettroni esattamente uguali, non abbiamo imposto altre limitazioni nella scelta del campione.

La soluzione numerica delle equazioni (3.17) è stata ottenuta scrivendo un programma in linguaggio C, utilizzando il metodo Monte Carlo con la scelta dei parametri che usa l'algoritmo di Metropolis (vedi Appendice A).

Prima di discutere i risultati ottenuti, presentiamo dei dettagli riguardanti i problemi numerici affrontati. Abbiamo fatto delle verifiche sui parametri numerici utilizzati dal nostro algoritmo: il numero di punti selezionati, il lato 2δ del cubo entro cui l'algoritmo di Metropolis sceglie il punto di prova e il punto iniziale da cui parte il campionamento delle funzioni.

Per quanto riguarda il numero di punti utilizzati, è necessario verificare che essi siano sufficienti per la convergenza del metodo. Dal Capitolo 2 sappiamo che l'errore sulla stima della (3.17) diminuisce come $N^{-1/2}$ e che, aumentando N , il valore dell'energia varia sempre di meno e converge. La scelta del numero di punti utilizzati, che indichiamo con \bar{N} , è strettamente legata alla precisione voluta: maggiore è il valore di \bar{N} , più preciso sarà il risultato ottenuto. Tuttavia, l'aumento di \bar{N} comporta l'aumento dei tempi di calcolo, dunque \bar{N} deve essere scelto in maniera tale da conciliare due esigenze: tempi di calcolo ragionevoli e precisione voluta.

Per quanto riguarda il valore di δ , invece, bisogna verificare che il numero di punti accettati sia circa i $1/2$ del numero di punti di prova utilizzati, come detto nel capitolo precedente. Si tratta di una prescrizione empirica normalmente accettata in letteratura [Koo86]. Una scelta diversa di δ può comportare una stima della (3.17) molto lontana dal suo valore vero. La ragione è la seguente: consideriamo le funzioni $|\psi_{\pm}^t|^2$ e supponiamo che il punto iniziale da cui parte l'algoritmo di Metropolis sia molto vicino ad uno dei due picchi. Se δ è molto minore della distanza fra i picchi, i punti generati rimarranno intrappolati nella regione di picco e il contributo all'integrale dato dall'altro picco viene totalmente trascurato. Viceversa, se δ è molto grande si rischia di generare pochi punti nelle regioni di picco e quindi di sottostimare la (3.17). Chiamiamo $\bar{\delta}$ il valore di δ tale che i punti accettati siano circa la metà del numero di punti di prova. Esso dipende dalla forma della distribuzione che seguono i punti generati: nel nostro caso, quindi, dalla forma di $|\psi_{\pm}^t|^2$. Poiché la forma di $|\psi_{\pm}^t|^2$ dipende dalla scelta dei parametri a e S , il valore di $\bar{\delta}$ deve essere scelto ogni volta che si varia uno di questi due parametri.

N	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
1	-17.3 ± 0.4	-17.0 ± 0.1	-17.01 ± 0.04	-16.94 ± 0.01	-16.931 ± 0.004
2	-17.0 ± 0.4	-16.9 ± 0.1	-16.93 ± 0.04	-16.91 ± 0.01	-16.934 ± 0.004
3	-18.0 ± 0.5	-16.8 ± 0.1	-17.02 ± 0.04	-16.96 ± 0.01	-16.938 ± 0.004
4	-16.7 ± 0.3	-16.5 ± 0.1	-17.01 ± 0.04	-16.99 ± 0.01	-16.949 ± 0.004
5	-16.7 ± 0.3	-16.9 ± 0.1	-17.01 ± 0.04	-16.95 ± 0.01	-16.947 ± 0.004
σ	0.5	0.2	0.04	0.03	0.008

Tabella 3.1: Energie (eV), variando N , per 5 campionamenti differenti.

Per quanto riguarda il punto iniziale, infine, è necessario verificare che la scelta di esso non comporti variazioni significative dei risultati finali.

A questo punto, per effettuare le verifiche di cui sopra e per determinare il valore di $\bar{\delta}$ che soddisfa le nostre richieste, fissiamo i valori dei due parametri fisici: $a = 1\text{\AA}^{-1}$ e $S=1\text{\AA}$. Quest'ultimo non dipende dal numero di punti generati e ciò ci consente di fissare N arbitrariamente (nel nostro caso poniamo $N = 10^3$).

Ultimate le operazioni preliminari, la procedura per la determinazione di $\bar{\delta}$ che abbiamo utilizzato è la seguente:

- Scegliamo un valore iniziale di δ arbitrario (ad esempio 0.5\AA);
- Procediamo al campionamento delle funzioni $|\psi_{\pm}^t|^2$ con il valore di δ scelto;
- Variamo δ fino a che l'algoritmo non genera circa 2×10^3 punti di prova (ricordiamo che il rapporto tra il numero di punti utilizzati e il numero totale di punti di prova deve essere circa $1/2$).

Applicando questa procedura abbiamo stimato $\bar{\delta} \approx 0.9\text{\AA}$, uguale per entrambe le funzioni d'onda ψ_{\pm}^t .

A questo punto aumentiamo N di un fattore 10 per passo, fino a raggiungere il valore di 10^7 . Per ogni valore di N calcoliamo la (3.18) con cinque campionamenti diversi della funzione $|\psi_{\pm}^t|^2$. I risultati che otteniamo sono riassunti nella Tabella 3.1.

Osserviamo che la stima dipende dal campionamento utilizzato: le misure oscillano in un intervallo la cui ampiezza diminuisce all'aumentare del numero di punti. La deviazione standard, infatti, calcolata per ogni insieme di cinque misure passa da 0.5 eV per $N = 10^3$ a 0.008eV per $N = 10^7$.

Osserviamo, inoltre, che l'incertezza sulla singola misura è, in realtà, sottostimata: l'intervallo in cui oscillano le misure è maggiore dell'incertezza da cui esse sono affette.

Per i nostri scopi, abbiamo ritenuto opportuno utilizzare un numero di punti sempre maggiore di 10^5 .

Infine, fissiamo $N = 10^5$ e cambiamo il punto iniziale da cui parte l'algoritmo di Metropolis. I risultati che otteniamo sono mostrati nella Tabella 3.2.

Coordinate del punto iniziale (Å)						<i>epsilon</i> (eV)
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	
-0.1	0.3	0.1	0.2	0	-0.4	-16.98 ± 0.04
0.1	-0.3	-0.1	-0.2	0	0.4	-16.92 ± 0.04
1	0.4	0.01	2	-1	0	-16.99 ± 0.04

Tabella 3.2: Energie ottenute per valori diversi del punto iniziale del campionamento.

Osserviamo che il risultato cambia ogni volta che si cambia il punto iniziale da cui parte il campionamento della funzione e questo potrebbe far pensare che esso dipenda da una scelta che dovrebbe essere arbitraria. In realtà non è così: le oscillazioni sono perfettamente sovrapponibili con quelle ottenute precedentemente quando il punto iniziale era tenuto fisso. Concludiamo quindi che esse sono dovute unicamente al fatto che il campionamento utilizzato varia di volta perché cambia il percorso fatto dall'algoritmo di Metropolis all'interno dello spazio a sei dimensioni delle coordinate. La scelta del punto iniziale da cui parte questo percorso è ininfluente dal momento che ogni punto di prova viene scelto in maniera casuale: partire dallo stesso punto iniziale e partire da due punti iniziali diversi comporta in ogni caso due percorsi (ovvero due campionamenti) totalmente differenti.

3.2.1 Calcolo con un unico parametro variazionale

Ultimate queste verifiche, passiamo al calcolo e alla discussione dei risultati fisici. Per prima cosa, fissiamo $a \equiv a_0 = m_e e^2 / 4\pi\epsilon_0\hbar^2 \approx 1.8897\text{\AA}^{-1}$ (valore che assume il coefficiente nel caso dell'atomo di idrogeno) e facciamo variare S , la distanza fra i due nuclei. Fissiamo $N = 10^5$ e calcoliamo $\langle \epsilon_{\pm}(a_0, S) \rangle$ per vari valori di S .

Applicando la procedura per la determinazione di $\bar{\delta}$, abbiamo trovato $\bar{\delta} \approx 0.75\text{\AA}$, valido sia per distanze tra i due nuclei piccole ($S = 0.1\text{\AA}$) che per distante dell'ordine delle decine di angstrom.

Procediamo adesso al calcolo della (3.18) scegliendo prima ψ_-^t e poi ψ_+^t . Otteniamo i risultati nelle Figure 3.4 e 3.5. Per $S \rightarrow 0$ ci aspettiamo che $\langle \epsilon_{\pm} \rangle$ tenda all'infinito, data la presenza del termine $\frac{e^2}{S}$ nel potenziale (1.4). L'andamento dell'energia nelle due figure precedenti suggerisce che questa proprietà è soddisfatta. Per un'ulteriore conferma, calcoliamo l'energia con entrambe le funzioni d'onda per valori di S molto vicini a zero. Riportiamo nella Tabella 3.3 i risultati. Concludiamo quindi che, almeno fino ad ora, i risultati ottenuti sono in accordo con le previsioni teoriche.

Osserviamo dalle due figure che per $S \rightarrow +\infty$ le energie ottenute hanno degli asintoti, indicati dalle linee tratteggiate. Il valore a cui tende l'energia è uguale per entrambe le funzioni d'onda: circa -27.2eV .

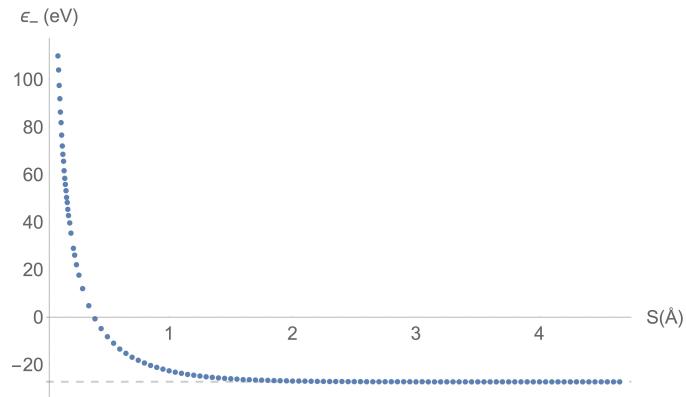


Figura 3.4: Andamento dell'energia della molecola nello stato ψ_-^t in funzione della distanza tra i nuclei.

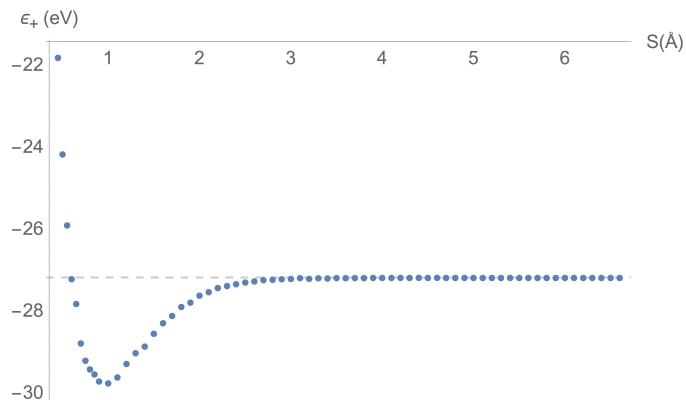


Figura 3.5: Andamento dell'energia della molecola nello stato ψ_+^t in funzione della distanza tra i nuclei.

$S(\text{\AA})$	$\epsilon_+(\text{eV})$	$\epsilon_-(\text{eV})$
0.01	$+\infty$	1408.741995
0.02	1383.682653	688.417380
0.03	663.631772	447.788849
0.04	423.739750	328.398982
0.05	303.672118	256.601581

Tabella 3.3: Valori di ϵ_+ e ϵ_- per piccole distanze internucleari.

$S(\text{\AA})$	$\epsilon_+(eV)$
0.70	-28.53 ± 0.04
0.75	-29.08 ± 0.04
0.80	-29.55 ± 0.04
0.85	-29.69 ± 0.03
0.90	-29.73 ± 0.03
0.95	-29.80 ± 0.03
1.00	-29.76 ± 0.04
1.05	-29.74 ± 0.03
1.10	-29.69 ± 0.02
1.15	-29.49 ± 0.02

Tabella 3.4: Valori di $\langle\epsilon_+\rangle$ nell'intorno di $S = 1\text{\AA}$.

Nel caso in cui $S \rightarrow +\infty$, il risultato atteso è il doppio dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. A grandi distanze, infatti, i due atomi non interagiscono e quindi l'energia totale del sistema è il doppio dell'energia del singolo atomo. Siccome per ipotesi i due atomi sono nello stato fondamentale, il valore asintotico dell'energia sarà il doppio dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno isolato. Ora, considerando che essa è $-13.6eV$, concludiamo che anche in questo caso i risultati ottenuti sono in accordo con le previsioni teoriche.

Discutiamo ora gli andamenti dell'energia nelle regioni intermedie ai due limiti considerati fino ad ora. Essi si diversificano per la presenza di un minimo nel caso di $\langle\epsilon_+\rangle$, che si ha quando la distanza fra i due nuclei è circa 1\AA .

L'andamento di $\langle\epsilon_-\rangle$ non è interessante dal punto di vista variazionale dal momento che non presenta alcun minimo locale e non assume valori inferiori a $-27.2eV$ (il doppio dell'energia dei due atomi non interagenti allo stato fondamentale).

La presenza del minimo nel caso di $\langle\epsilon_+\rangle$ è, invece, un'informazione interessante e fornisce un limite superiore dell'energia dello stato fondamentale della molecola.

Proviamo ora a dare una motivazione fisica della ragione per cui ψ_-^t non può essere una funzione d'onda di legame, mentre ψ_+^t sì. Abbiamo visto, in precedenza, che ψ_+^t , a differenza di ψ_-^t comporta una probabilità non nulla di trovare entrambi gli elettroni nella regione internucleare. Dunque, in questo caso, le due nuvole elettroniche risultano sovrapposte (il sistema è legato), contrariamente a quanto avviene nel caso di ψ_-^t , dove non esiste nessuna zona di sovrapposizione (sistema non legato).

Indaghiamo meglio sul minimo della soluzione ψ_+^t : vediamo, cioè, quanto vale e a quale distanza internucleare corrisponde.

Riportiamo nella Tabella 3.4 i valori di $\langle\epsilon_+\rangle$ nell'intorno di $S = 1\text{\AA}$.

Per indagare meglio sulla posizione del minimo aumentiamo il numero dei punti campionati portando N da 10^5 a 10^7 .

I risultati sono riportati nella Figura 3.6.

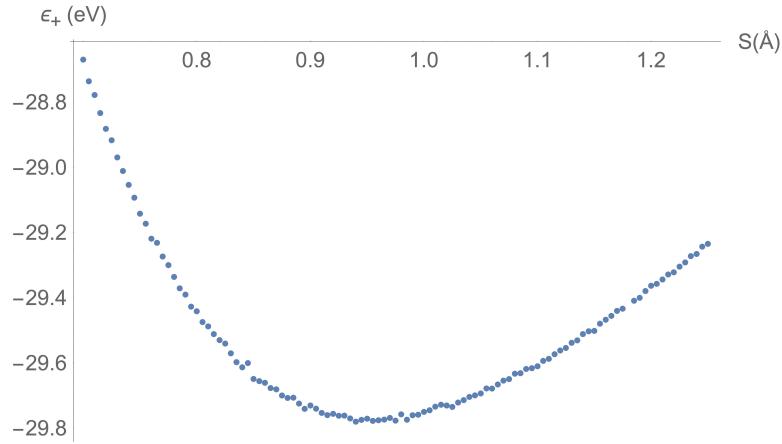


Figura 3.6: Risultati ottenuti nell'intorno del minimo.

Dato che le incertezze numeriche generano ambiguità sia nella determinazione del minimo, sia nell'identificazione del valore di S dove questo appare, per stimare meglio questi due valori abbiamo utilizzato la seguente procedura: abbiamo fittato con una parabola i valori delle energie ottenute con il metodo Monte Carlo attorno al minimo usando il metodo dei minimi quadrati.

Il grafico del fit è riportato nella Figura 3.7.

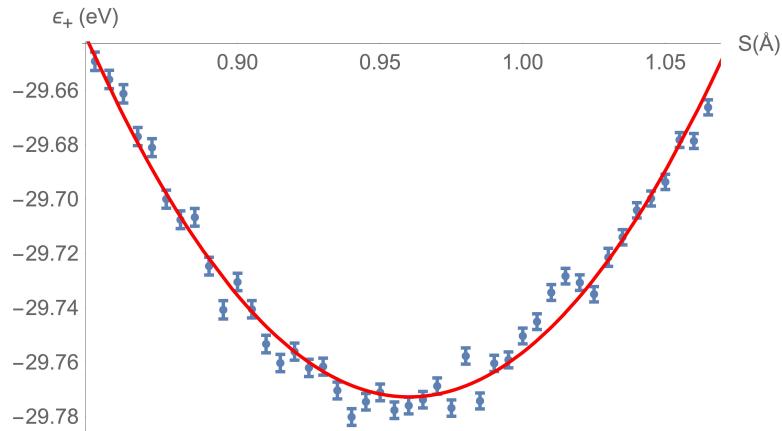


Figura 3.7: Parabola ottenuta dall'applicazione del metodo dei minimi quadrati per adattare i dati di Figura 3.6 attorno al minimo.

$a(\text{\AA}^{-1})$	$\bar{\delta}(\text{\AA})$
0.10	9.00
0.15	6.00
0.20	4.50
0.25	3.70
0.30	3.00
0.40	2.20
0.50	1.70
0.75	1.20
1.00	0.90
1.50	0.65
2.00	0.46
3.00	0.30
4.00	0.22
5.00	0.17
6.00	0.22

Tabella 3.5: Valori di $\bar{\delta}$ per ogni valore di a scelto.

Otteniamo le seguenti stime per l'energia dello stato fondamentale e per la distanza di legame:

$$\begin{aligned}\epsilon_{min} &= (-29.8 \pm 0.3)eV \\ S_{min} &= (0.96 \pm 0.02)\text{\AA}\end{aligned}\tag{3.26}$$

Il valore sperimentale dell'energia è: $\epsilon_{exp} = -31.93eV$.

3.2.2 Calcolo con due parametri variazionali

Ripetiamo il calcolo precedente variando non solo la distanza tra i due nuclei S , ma anche il parametro a nella funzione d'onda idrogenoide (3.9). Ogni volta che si varia a cambia la forma di $|\psi_+^t|^2$, rendendo necessario applicare di volta in volta la procedura descritta precedentemente per determinare il valore di $\bar{\delta}$. Dal momento che per trovare il minimo sarà necessario cambiare a molte volte, applicare la procedura per la determinazione del $\bar{\delta}$ ogni volta potrebbe risultare un procedimento assai farraginoso.

A questo punto, bisognerebbe inserire nell'algoritmo una procedura che, dato a , calcoli in automatico il valore di $\bar{\delta}$. A tal proposito, fissiamo $S = 1\text{\AA}$ e determiniamo $\bar{\delta}$ per alcuni valori di a in un range da 0.1\AA^{-1} a 6\AA^{-1} .

I risultati che otteniamo sono riportati nella Tabella 3.5.

Rappresentiamo i punti nel piano $(a, \bar{\delta})$ (vedi Figura 3.8).
Supponiamo che l'andamento sia quello di un'iperbole, ovvero del tipo:

$$\bar{\delta} = \frac{p_1}{a} + p_2, \quad (3.27)$$

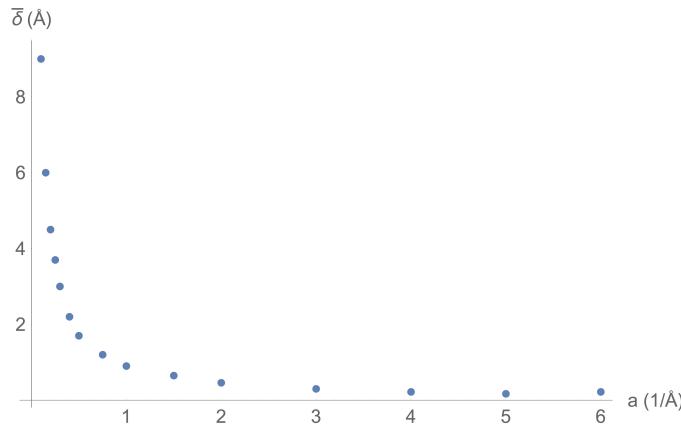


Figura 3.8: Andamento dei punti $(a, \bar{\delta})$.

dove p_1 e p_2 sono due parametri da stimare. Applicando il metodo dei minimi quadrati abbiamo trovato:

$$\begin{aligned} p_1 &\approx 0.9\text{\AA}^2 \\ p_2 &\approx 0\text{\AA}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

In Figura 3.9 l'iperbole ottenuta è sovrapposta ai dati precedenti:

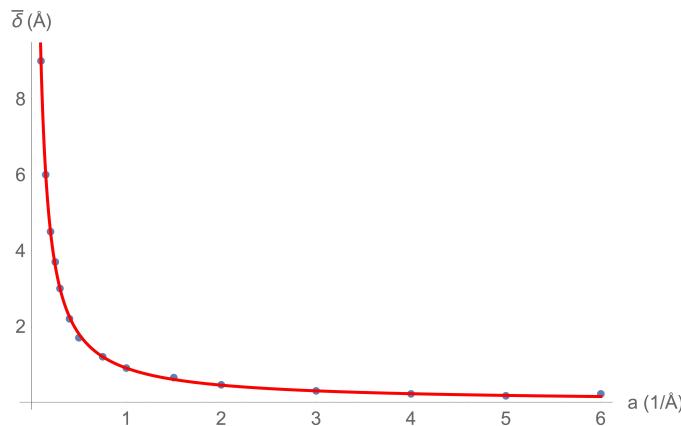


Figura 3.9: Fit dei dati.

Ogni volta che varia a , quindi, l'algoritmo calcola il valore appropriato di $\bar{\delta}$ usando la (3.27).

Precisiamo che il valore di $\bar{\delta}$ è determinato univocamente da a e risulta indipendente da S (anche se, variando quest'ultimo parametro, cambia la forma della funzione d'onda). Poniamo $N = 10^5$ e calcoliamo $\langle \epsilon_+(a, S) \rangle$ in vari punti, con a e S compresi negli intervalli $]0\text{\AA}^{-1}, 6\text{\AA}^{-1}]$ e $]0\text{\AA}, 4\text{\AA}]$ rispettivamente. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 3.10 per diversi valori di a e S .

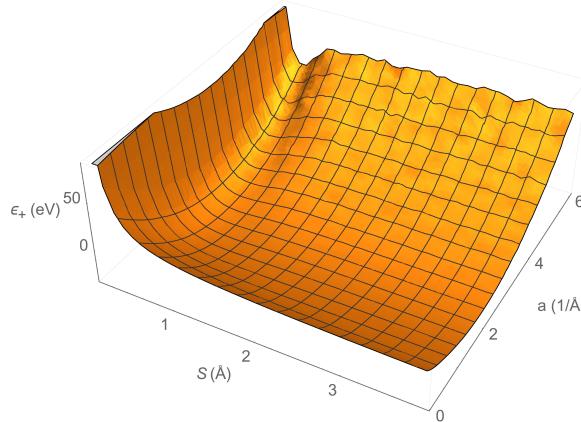


Figura 3.10: Andamento di $\langle \epsilon_+ \rangle$ in funzione di a e S .

Dall'andamento osserviamo che la funzione $\langle \epsilon_+ \rangle$ presenta un minimo assoluto. Il nostro obiettivo è calcolare $\langle \epsilon_+ \rangle$ nell'intorno di tale punto e di adattare i punti ottenuti ad una quadrica. Il problema è, adesso, individuare e definire una regione in cui siamo certi la funzione assume il valore di minimo cercato.

Il valore più basso che abbiamo ottenuto tra quelli rappresentati in Figura 3.10 è -31.7eV per $S = 0.7\text{\AA}$ e $a = 2.7\text{\AA}^{-1}$. È ragionevole pensare che il minimo che stiamo cercando sia molto vicino a questo punto; di conseguenza sceglieremo come regione di interesse un rettangolo con a e S compresi negli intervalli $[2\text{\AA}^{-1}, 3\text{\AA}^{-1}]$ e $[0.5\text{\AA}, 1\text{\AA}]$ rispettivamente. La scelta di questi intervalli non è casuale: a parità di punti utilizzati per l'adattamento, se si restringe troppo la regione intorno al minimo si rischia che l'ampiezza delle oscillazioni numeriche sia comparabile con la distanza tra due punti contigui e che quindi l'andamento sia molto irregolare e poco adattabile a quello di una quadrica. Al contrario, se si allarga tale regione, si rischia di uscire dall'intorno del minimo in cui la funzione è ben approssimata da un polinomio di ordine 2.

Per questi motivi abbiamo scelto di coprire l'intervallo in cui varia a con 10 punti distanziati di 0.1\AA^{-1} e quello in cui varia S con 50 punti distanziati di 0.01\AA .

Abbiamo mantenuto $N = 10^5$ perché un aumento anche di un ordine di grandezza avrebbe comportato un allungamento notevole dei tempi calcolo (si tenga presente che il numero di punti è $10 \times 50 = 500$).

Nella Figura 3.11 presentiamo i risultati ottenuti.

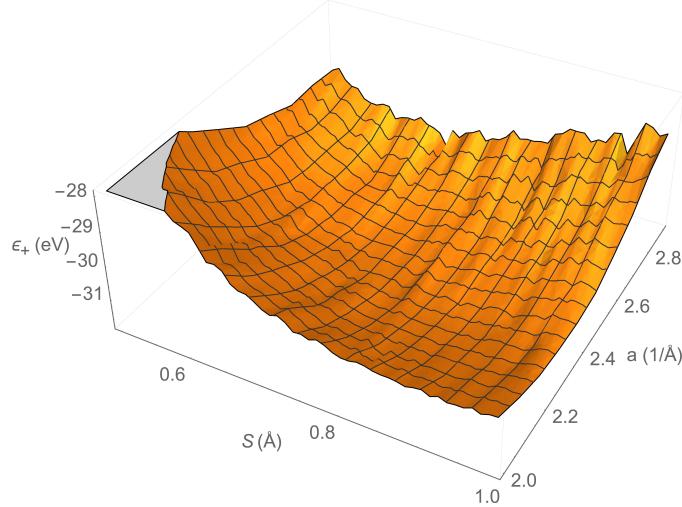


Figura 3.11: Andamento di $\langle \epsilon_+ \rangle$ in funzione di a e S nell'intorno del minimo.

Osserviamo che, anche se la regione intorno al minimo è stata scelta opportunamente, l'andamento è comunque irregolare, con la presenza di increspature, dovute alle incertezze numeriche.

Usando il metodo dei minimi quadrati adattiamo i punti rappresentati nella Figura 3.11 ad una funzione del tipo:

$$q_1 a^2 + q_2 S^2 + q_3 a + q_4 S + q_5 aS + q_6 \quad (3.29)$$

e stimiamo i coefficienti q_1, \dots, q_6 . Essi risultano:

$$\begin{aligned} q_1 &= 28.3 \pm 0.1 \text{ eV \AA}^{-2} \\ q_2 &= 6.79 \pm 0.2 \text{ eV \AA}^{-2} \\ q_3 &= -74.7 \pm 0.2 \text{ eV \AA} \\ q_4 &= -43.4 \pm 0.1 \text{ eV \AA}^{-1} \\ q_5 &= 12.31 \pm 0.06 \text{ eV} \\ q_6 &= 51.3 \pm 0.2 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Calcolando il minimo della (3.29) stimiamo:

$$\begin{aligned} a_{min} &= (2.49 \pm 0.02) \text{ \AA}^{-1} \\ S_{min} &= (0.780 \pm 0.007) \text{ \AA} \\ \epsilon_{min} &= (-31.8 \pm 0.5) \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Osserviamo che rispetto alla stima con un solo parametro variazionale, la distanza di legame di riduce e il limite superiore dell'energia si abbassa.

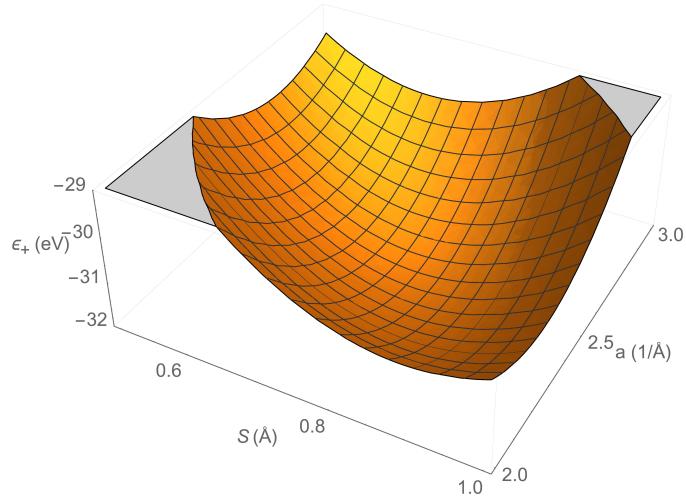


Figura 3.12: Rappresentazione grafica della (3.29).

Riportiamo qui di seguito i risultati sperimentali [McQu83]:

$$\begin{aligned} S_{exp} &= 0.74 \text{\AA} \\ \epsilon_{exp} &= -31.93 \text{eV} \end{aligned} \tag{3.32}$$

Osserviamo che nessuna delle due stime sulla distanza di legame è compatibile con il valore sperimentale, ma la stima migliora molto quando si passa da un solo parametro variazionale a due. Il valore dell'energia che abbiamo trovato usando due parametri variazionali è molto vicino al valore sperimentale, tanto da includerlo nell'incertezza.

Capitolo 4

Conclusioni

In questo capitolo riassumiamo brevemente i risultati ottenuti e discutiamo la validità di essi in relazione ai risultati sperimentali relativi alla distanza di legame e all'energia dello stato fondamentale della molecola di idrogeno.

Abbiamo utilizzato un metodo variazionale per calcolare l'energia di legame. Il calcolo numerico dell'integrale multidimensionale che fornisce l'energia è stato effettuato usando una tecnica Monte Carlo.

Le migliori stime che abbiamo ottenuto sono:

$$\begin{aligned} S_{min} &= (0.780 \pm 0.007)\text{\AA} \\ \epsilon_{min} &= (-31.8 \pm 0.5)eV, \end{aligned} \tag{4.1}$$

compatibili con i risultati sperimentali:

$$\begin{aligned} S_{exp} &= 0.74\text{\AA} \\ \epsilon_{exp} &= -31.93eV. \end{aligned} \tag{4.2}$$

4.1 Validità del calcolo variazionale

Il valore dell'energia ottenuto è compatibile con il valore sperimentale, all'interno dell'intervallo determinato dall'incertezza numerica.

Dato che il principio variazionale fornisce un limite superiore al corretto autovalore dell'hamiltoniana, questo risultato, così vicino al valore sperimentale, mette in dubbio la validità del calcolo.

Il punto chiave di questa incongruenza può essere cercato nel metodo con cui stimiamo $\langle \epsilon_+ \rangle$, ovvero nell'algoritmo di Metropolis e in particolare nei parametri numerici che esso utilizza. La stima della $\langle \epsilon_+ \rangle$ dipende soltanto dalla scelta della lunghezza del lato del cubo entro cui l'algoritmo sceglie il punto di prova, ovvero dal parametro che abbiamo chiamato precedentemente $\bar{\delta}$.

Il valore di tale parametro è stato scelto in maniera tale che il rapporto tra il numero di

punti accettati e il numero totale di punti di prova utilizzati sia $1/2$ come suggerito in [Koo86]. Tuttavia, in letteratura si trovano tanti altri criteri con cui scegliere $\bar{\delta}$, a seconda della forma della funzione da campionare.

Poniamo $S_{min} = 0.78\text{\AA}$ e $a_{min} = 2.49\text{\AA}^{-1}$ (i valori per cui otteniamo il minimo di $\langle \epsilon_+ \rangle$) e rappresentiamo le coppie (z_1, z_2) , ovvero le terze componenti, prese a coppie, dei punti che campionano $|\psi_+^t|^2$.

Ci aspettiamo che i punti nel piano (z_1, z_2) si addensino intorno ai due nuclei (ovvero intorno ai punti $(0.39\text{\AA}, -0.39\text{\AA})$ e $(-0.39\text{\AA}, 0.39\text{\AA})$) e che si diradano nella regione internucleare.

Infatti, il *contour plot* della funzione d'onda da campionare è rappresentato in Figura 4.1:

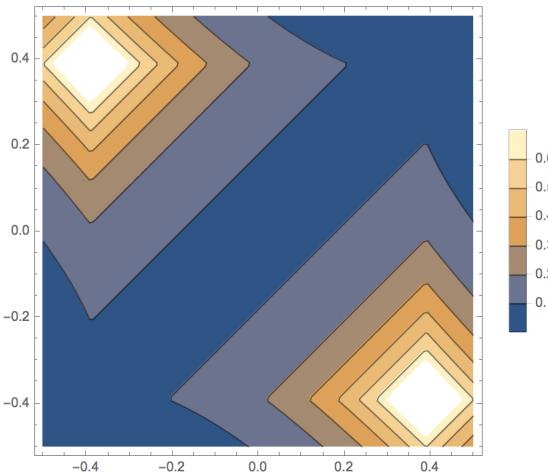


Figura 4.1: Contour plot di $|\psi_+^t|^2$ nel piano (z_1, z_2) espressi in \AA con $S_{min} = 0.78\text{\AA}$ e $a_{min} = 2.49\text{\AA}^{-1}$.

I due quadrati bianchi rappresentano le regioni in cui sono presenti i due nuclei e il colore chiaro indica che in queste regioni la probabilità di trovare un elettrone è molto alta. Man mano che ci si allontana da queste regioni il colore diventa sempre più scuro ad indicare che la probabilità diminuisce.

Nella Figura 4.2 mostriamo i 10^5 punti selezionati dal nostro campionamento scegliendo $\bar{\delta}$ tale che i punti accettati dall'algoritmo di Metropolis siano la metà di quelli di prova utilizzati.

Dalla figura si evince che il campionamento non differenzia le zone vicino ai nuclei dalla regione internucleare, poiché la densità dei punti è pressoché costante in entrambe le regioni.

Mostriamo in Figura 4.3 i risultati analoghi alla Figura 4.2 scegliendo, questo volta, $\bar{\delta}$ tale che il rapporto tra il numero di punti accettati e il numero di punti di prova generati sia circa 0.67.

Con questo campionamento il valore dell'energia sale circa a -30.7eV .

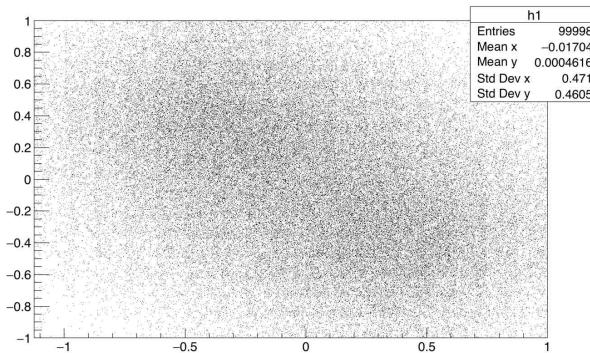


Figura 4.2: Coppie (z_1, z_2) dei punti utilizzati con rapporto tra numeri accettati e numeri di prova circa 0.5.

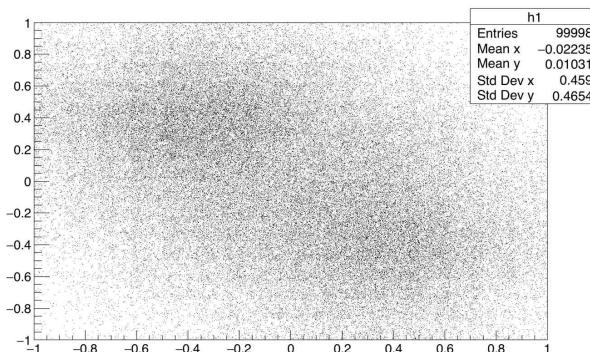


Figura 4.3: Coppie (z_1, z_2) dei punti utilizzati con rapporto tra numeri accettati e numeri di prova circa 0.67.

In questo caso osserviamo un maggiore assembramento dei punti attorno alla posizione dei nuclei.

Il risultato, quindi, è molto sensibile alla scelta del campionamento.

Le nostre stime sono simili a quelle ottenute da McLean, Weiss, e Yoshimine (vedi [McLe60]) in calcoli variazionali che utilizzano funzioni d'onda di prova con un maggior numero di parametri liberi. Concludiamo quindi che, data la sensibilità dei risultati alla scelta di $\bar{\delta}$ (parametro per il quale non esiste un criterio univoco con cui determinarlo), e visti i risultati compatibili con quelli ottenuti da [McLe60], è molto probabile che il valore dell'energia sia più basso del valore minimo ottenibile con il metodo trattato a causa di un campionamento non fedele della funzione d'onda.

4.2 Prospettive future

4.2.1 Miglioramenti della funzione d'onda di prova

Tralasciando il problema relativo alla scelta del valore del parametro δ , preoccupiamoci adesso di come potremmo cambiare la forma della funzione d'onda di prova, introducendo nuovi parametri variazionali, al fine di migliorare i risultati.

Potremmo pensare di aggiungere un termine che aumenti di un certo fattore la probabilità che entrambi gli elettroni possano trovarsi vicino ad un nucleo. La funzione d'onda di prova, quindi, assumerebbe la seguente forma:

$$\psi_1^t(\dots; a; S; \gamma) = \psi_+^t + \gamma[\phi(r_{1R})\phi(r_{1L}) + \phi(r_{2L})\phi(r_{2R})], \quad (4.3)$$

dove ψ_+^t è la funzione d'onda di prova utilizzata nella nostra trattazione e γ un altro parametro variazionale.

Osservando la forma della funzione d'onda, potremmo dire che γ pesa la probabilità di trovare entrambi gli elettroni vicino ad uno stesso nucleo.

Per tenere conto, invece, della repulsione tra i due elettroni, potremmo inserire una funzione di correlazione fra essi, dipendente da α , un altro parametro variazionale. La forma della funzione d'onda di prova sarebbe in questo caso:

$$\psi_2^t(\dots; a; S; \gamma; \alpha) = \psi_1^t(1 - e^{-\alpha r_{12}}), \quad (4.4)$$

dove r_{12} è la distanza fra i due elettroni. Osserviamo che quando $r_{12} \rightarrow 0$ allora $\psi_2^t \rightarrow 0$. In altre parole, questa funzione d'onda impedisce agli elettroni di avvicinarsi troppo, perché la probabilità tende a zero al diminuire della distanza tra essi. Ovviamente aumentare il numero di parametri variazionali dovrebbe migliorare la ricerca del minimo ottenendo valori dell'energia più vicini ai veri autovalori dell'hamiltoniana.

4.2.2 Metodo varazionale e suo superamento

Lo scopo di questa tesi era quello di illustrare ed implementare un metodo per calcolare l'energia di legame della molecola di idrogeno utilizzando il metodo numerico dell'integrazione con Monte Carlo applicato al principio varazionale. Il sistema da noi scelto è uno dei più semplici, ma il metodo non tratta specificamente sistemi a due particelle, e può essere applicato a sistemi più complessi. Una volta la funzione di prova è stata scelta, il metodo non fa altre approssimazioni per ottenere il risultato. L'unico limite è nelle ipotesi di partenza del metodo che implicano che il risultato è un limite superiore del vero autovalore dell'energia per l'hamiltoniana utilizzata. È possibile superare questa limitazione utilizzando una tecnica nota come *Green's function Monte Carlo* [Koo86] che utilizza come punto di partenza una funzione d'onda varazionale da cui estrae la componente dell'autostato dell'hamiltoniana di energia inferiore.

Appendice A

Codice

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>

#define N 100000
#define htqsum 7.6199173
#define e 3.7946809

double caso(double a, double b)
{
    return (((double)rand() / RAND_MAX * (b - a)) + a);
}

double r1R(double x, double y, double z, double a, double S)
{
    return sqrt(pow(x, 2) + pow(y, 2) + pow(z - S / 2, 2));
}

double r1L(double x, double y, double z, double a, double S)
{
    return sqrt(pow(x, 2) + pow(y, 2) + pow(z + S / 2, 2));
}

double r2R(double t, double u, double v, double a, double S)
{
    return sqrt(pow(t, 2) + pow(u, 2) + pow(v - S / 2, 2));
}

double r2L(double t, double u, double v, double a, double S)
{
    return sqrt(pow(t, 2) + pow(u, 2) + pow(v + S / 2, 2));
}
```

```

double r12(double x, double y, double z, double t,
            double u, double v, double a, double S)
{
    return sqrt(pow((-t + x),2) + pow((-u + y),2) + pow((-v + z),2));
}

double psi(double x, double y, double z, double t, double u,
            double v, double a, double S)
{
    return exp(-a*r1R(x,y,z,a,S))*exp(-a*r2L(t,u,v,a,S)) +
           exp(-a*r2R(t,u,v,a,S))*exp(-a*r1L(x,y,z,a,S));
}

double laplapsi(double x, double y, double z, double t, double u,
                  double v, double a, double S)
{
    return 2*a*exp(-a*(r1R(x,y,z,a,S) + r2L(t,u,v,a,S)))*
           (a-1/r1R(x,y,z,a,S)-1/r2L(t,u,v,a,S))+
           2*a*exp(-a*(r2R(t,u,v,a,S)+r1L(x,y,z,a,S)))*
           (a-1/r1L(x,y,z,a,S)-1/r2R(t,u,v,a,S));
}

double potential(double x, double y, double z, double t,
                  double u, double v, double a, double S)
{
    return -e*e*(1/r1L(x,y,z,a,S) + 1/r1R(x,y,z,a,S) + 1/r2R(t,u,v,a,S) +
               1/r2L(t,u,v,a,S)) + (e*e)/r12(x,y,z,t,u,v,a,S) + e*e/S;
}

void integrale(double S, double a)
{
    double x[6], xstar[6];
    double delta;
    double rapp, media=0,media2=0;
    int i, j=0;

    delta = 0.9/a;

    x[0] = -0.1;    x[1] = 0.3;    x[2] = 0.1;
    x[3] = 0.2;    x[4] = 0;      x[5] = -0.4;

    while(1)
    {

        for (i=0;i<=5;i++)
            xstar[i] = x[i] + caso(-delta, delta);
    }
}

```

```

rapp =
pow( psi( xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] , xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S ) ,2) /
pow( psi( x [0] ,x [1] ,x [2] ,x [3] ,x [4] ,x [5] ,a ,S ) ,2);

if ((r1R( xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] ,a ,S ) > 10E-5) &&
      (r1L( xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] ,a ,S ) > 10E-5) &&
      (r2R( xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S ) > 10E-5) &&
      (r2L( xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S ) > 10E-5))
{
    if ((rapp >= 1) || (rapp >= caso (0 ,1)))
    {
        media +=

-(htqsum/2*laplapsi(xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] , xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S) /
psi( xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] , xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S)) +
potential( xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] , xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S);

media2 +=

pow(
(-htqsum/2*laplapsi(xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] , xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S) /
psi( xxstar [0] , xstar [1] , xstar [2] , xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S)) +
potential( xstar [0] , xstar [1] , xstar [2] , xstar [3] , xstar [4] , xstar [5] ,a ,S)

,2);

        for ( i=0;i<=5;i++)
            x[ i]=xstar[ i];
        j++;
    }
}

if (j == N)
    break;
}
}

```

Bibliografia

- [Coh75] J. K. Cohen-Tanouji, B. Liu, F. Laloë, Quantum Mechanics, Addison-Wesley, New York (1975).
- [Koo86] S. E. Koonin, Computational Physics, Addison-Wesley, Redwood (Ca) USA (1986).
- [McQu83] D. A. McQuarrie, Quantum Chemistry, Oxford University Press, Oxford (1983).
- [McLe60] A. D. McLean, A. Weiss, M. Yoshimine, Configuration Interaction in the Hydrogen Molecule. Rev Mod. Phys., 32, 211 (1960).
- [Met53] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., 21, 1987 (1953).