

Francesco Tarantelli

*Strutture atomiche e molecolari*

Morlacchi Editore

Al lettore

Il libro scientifico è un organismo che si basa su un equilibrio delicato. Gli elevati costi iniziali (le ore di lavoro necessarie all'autore, ai redattori, ai compositori, agli illustratori) sono recuperati se le vendite raggiungono un certo volume.

La fotocopia in un primo tempo riduce le vendite e perciò contribuisce alla crescita del prezzo. In un secondo tempo elimina alla radice la possibilità economica di produrre nuovi libri, soprattutto scientifici.

Per la legge italiana la fotocopia è lecita purché non danneggi l'autore. Quindi ogni fotocopia che eviti l'acquisto di un libro è illecita. La fotocopia non soltanto è illecita, ma minaccia la sopravvivenza di un modo di trasmettere la scienza. Chi fotocopie un libro o mette a disposizione i mezzi per fotocopiare; chi comunque favorisce questa pratica è nella situazione di chi raccoglie un fiore di una specie protetta: forse sta per cogliere l'ultimo fiore di quella specie.

Per la produzione di questo libro l'autore ha rinunciato al compenso sui diritti d'autore.

*L'Editore*

isbn 88-89422-34-3

---

Copyright © 2005 by Morlacchi Editore, Perugia.

È vietata la riproduzione, anche parziale, con qualsiasi mezzo effettuata, compresa la fotocopia, anche ad uso interno o didattico, non autorizzata.

editore@morlacchilibri.com – www.morlacchilibri.com

Finito di stampare nel mese di febbraio 2005 da SELECTA S.p.A., Milano.

---

# Indice

<b>1</b>	<b>Elementi di struttura della materia</b>	<b>1</b>
1.1	Introduzione . . . . .	1
1.2	Distribuzioni di probabilità . . . . .	3
1.3	La funzione d'onda . . . . .	7
1.4	Valori medi di grandezze fisiche . . . . .	10
1.5	Funzioni di base ed operatori . . . . .	13
1.6	Autovalori e autofunzioni . . . . .	16
1.7	Proprietà dello spettro discreto . . . . .	17
1.8	Spazio di Hilbert e teorema variazionale . . . . .	21
1.9	Osservabili simultaneamente definite . . . . .	23
1.10	Evoluzione degli stati nel tempo . . . . .	25
1.11	Evoluzione dei valori medi . . . . .	26
1.12	Stati stazionari . . . . .	27
1.13	Cenni sul processo di misura . . . . .	28
1.14	Appendice: la trasformata di Fourier . . . . .	31
<b>2</b>	<b>Il problema elettronico. Orbitali</b>	<b>33</b>
2.1	Le unità atomiche . . . . .	33
2.2	L'hamiltoniano . . . . .	34
2.3	Separabilità . . . . .	35
2.4	L'approssimazione di Born-Oppenheimer . . . . .	37
2.5	Le funzioni d'onda elettroniche. Orbitali . . . . .	39
2.5.1	L'antisimmetria. Determinanti di Slater . . . . .	41
2.5.2	Lo spin . . . . .	44
2.6	Energia di un determinante ed interazione di scambio . . . . .	45

---

<b>3</b>	<b>Il metodo Hartree-Fock</b>	<b>51</b>
3.1	Introduzione . . . . .	51
3.2	Le equazioni Hartree-Fock . . . . .	51
3.2.1	Osservazioni . . . . .	54
3.3	Proprietà della funzione d'onda HF . . . . .	56
3.4	Conseguenze dello spin. Il metodo UHF . . . . .	58
3.5	Closed-shell e Open-shell . . . . .	59
3.6	Hartree-Fock in una base finita . . . . .	60
3.7	Aspetti computazionali . . . . .	63
3.7.1	Cenni sui sets di base . . . . .	63
3.7.2	SCF diretto . . . . .	69
3.8	Analisi di popolazione . . . . .	70
3.9	La matrice Z . . . . .	71
<b>4</b>	<b>La correlazione elettronica</b>	<b>75</b>
4.1	Introduzione . . . . .	75
4.2	Interazione di Configurazione . . . . .	76
4.3	CI completa e suo troncamento . . . . .	78
4.4	Aspetti computazionali . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Cenni sul metodo DFT</b>	<b>83</b>
5.1	Introduzione . . . . .	83
5.2	La densità elettronica . . . . .	84
5.3	I fondamenti della teoria DFT . . . . .	87
5.4	Il metodo di Kohn e Sham . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Il problema di autovalore per matrici grandi simmetriche</b>	<b>93</b>
6.1	Background . . . . .	94
6.2	Il metodo delle potenze . . . . .	100
6.3	Rayleigh-Ritz . . . . .	103
6.4	Lanczos . . . . .	105
6.5	Davidson . . . . .	108
6.6	Diagonalizzazione a filtro . . . . .	114
6.6.1	Filtri multipli e approccio parallelo . . . . .	116

# Capitolo 1

## Elementi di struttura della materia

### 1.1 Introduzione

In questo corso si tratterà di alcune delle tecniche fondamentali che si utilizzano quando si deve simulare al calcolatore il comportamento chimico di atomi e molecole. Poter effettuare queste simulazioni, che sono alla base di una riproduzione virtuale della realtà molecolare, è di fondamentale importanza nelle tecnologie moderne, basti pensare alle molecole di interesse biologico, o farmacologico, o a quelle che permettono la sintesi di nuovi materiali con proprietà sempre più precisamente specificabili a priori. Lo scopo ultimo di questo campo di ricerca è quello di mettere a punto dei veri e propri laboratori virtuali in cui eseguire esperimenti simulati e prevedere, solo tramite calcoli teorici, il comportamento chimico delle molecole.

I metodi teorico/computazionali usati per studiare la chimica di atomi e molecole sono essenzialmente tutti basati sui principi della meccanica quantistica, che è la teoria fisica che descrive con accuratezza il comportamento delle piccolissime particelle costituenti la materia: elettroni, componenti dei nuclei atomici, e così via. Va però detto subito, e ne capiremo meglio il perché durante lo studio, che la applicazione rigorosa di questa teoria al mondo delle molecole è terribilmente complicata, nel senso che la quantità di calcoli (operazioni) da fare e la quantità di numeri da considerare sono enormi e crescono molto rapidamente con le dimensioni delle molecole (cioè con il numero di elettroni

e atomi che le compongono). Di conseguenza, bisogna fare delle approssimazioni, a volte piuttosto grossolane, anche introducendo la normale meccanica ed elettrodinamica classiche, che sono molto meno costose computazionalmente, in buona parte dei calcoli. Questo vale, ad esempio, per trattare quelle parti di grosse molecole che sono meno interessanti perché meno reattive. In ogni caso, per capire come funzionano i metodi di simulazione in chimica teorica, bisogna prima capire alcuni concetti fondamentali della meccanica quantistica, e da qui partiremo.

Rispetto alla più familiare fisica classica, che descrive accuratamente oggetti macroscopici, ed è quella alle cui leggi i nostri sensi sono naturalmente abituati, la teoria quantistica presenta alcuni aspetti e descrive effetti che sono fortemente contro-intuitivi e sorprendenti, ma proprio per questo affascinanti. Cominciamo da quello che in sostanza è il più fondamentale di tutti. In fisica classica, noi descriviamo gli oggetti attribuendo loro delle proprietà che hanno valori numerici precisi: una posizione nello spazio, una velocità, una energia, eccetera. Queste grandezze si possono trattare come se avessero un'esistenza oggettiva, sono misurabili senza interferire con il loro preesistente valore. Ci sono poi delle leggi che ci mettono in grado di prevedere come, sulla base di forze esterne o autonomamente, queste proprietà si evolvono nel tempo. In questo modo, ciascuna proprietà viene ad avere un valore preciso in ogni istante, un valore che è prevedibile esattamente. Tutto ciò cambia drasticamente nella meccanica quantistica, che ci pone di fronte una incertezza intrinseca: un oggetto quantistico, lasciato a se stesso, *non ha* in generale un valore preciso di una determinata proprietà, addirittura non ha nemmeno *una posizione* precisa (in un qualsiasi istante di tempo). Risulta che un valore preciso viene ad esistere coerentemente soltanto quando un osservatore *misura* il valore di quella proprietà. E la cosa più sorprendente, che dimostra la qualità intrinseca di questa indeterminatezza, è che *misure della stessa proprietà effettuate in condizioni identiche danno normalmente risultati diversi!*

Un errore comunemente commesso nell'interpretare lo stato di cose appena descritto consiste nel ritenere che gli oggetti quantistici continuino in verità a possedere proprietà dal valore numerico oggettivamente univoco e ben definito, e che l'incertezza descritta dipenda in realtà dall'osservatore, cioè dal processo di misura. Si potrebbe ad esempio pensare che le particelle quantistiche sono così piccole e leggere da essere soggette a perturbazioni imprevedibili e ineliminabili, che ne alterano lo stato al di fuori del controllo dell'osservatore. Di qui verrebbe la mancata riproducibilità delle misurazioni effettuate in condizioni

che sarebbero *solo apparentemente* identiche. Questa interpretazione deve essere ritenuta errata: le incertezze descritte sono intrinseche e di principio. Si verificano, cioè, nel caso (pur ideale) di assenza completa di perturbazioni. Cercheremo nel seguito di questo capitolo di illustrare e formalizzare meglio i più importanti principi teorici che spiegano questi fenomeni.

## 1.2 Distribuzioni di probabilità

Il modo più utile di interpretare i principi fondamentali della meccanica quantistica è quello di assumere che il valore oggettivo ed univoco di una grandezza fisica, quale si postula in meccanica classica, vada sostituito con il concetto di una **distribuzione di probabilità** per i valori di quella grandezza. Una distribuzione di probabilità è, in sostanza, una funzione matematica che, per ogni valore della variabile, fornisce la probabilità che venga osservato quel valore. Quello che stiamo dunque postulando è che, ripetendo più volte la misura di una grandezza fisica nelle stesse identiche condizioni, non otteniamo in generale sempre lo stesso valore, bensì valori diversi, ciascuno con una sua propria probabilità di venir osservato.<sup>1</sup> Dunque, siamo condotti a postulare una *incertezza di principio* sul valore di una grandezza fisica, che prende il posto della univocità oggettiva classica. Questa incertezza non ha a che fare con mancanza o incompletezza di informazione da parte di un osservatore, ma è una proprietà intrinseca dei sistemi quantistici. Per quanto contrario all'esperienza comune in regime macroscopico, questo stato di cose non è in definitiva difficile da accettare concettualmente. Basta osservare che il caso classico di una proprietà che ha un unico ben preciso e riproducibile valore può essere visto come il caso limite di una distribuzione di probabilità che, invece di molti valori possibili, ne abbia uno solo, con probabilità 100%.

Sulla base di queste osservazioni, potremmo dire che l'operazione di misura di una grandezza fisica in regime quantistico non è molto dissimile dal lancio dei dadi. Al lancio di un dado è associata una distribuzione di probabilità per il risultato: si tratta di una funzione che è diversa da zero solo in sei

---

<sup>1</sup>Per ragioni che saranno chiare in seguito, la ripetizione di una misura nelle stesse identiche condizioni deve a rigore essere intesa come l'esecuzione della misura su più copie dello stesso sistema nelle stesse condizioni, e non come l'esecuzione ripetuta in tempi successivi della misura sullo stesso sistema. Come vedremo, infatti, il processo di misurazione altera in generale lo stato di un sistema fisico modo irreversibile.

punti (corrispondenti ai sei valori delle facce, siano essi numerici o figurati), ed assume in quei punti lo stesso valore pari a  $1/6$ . Questo è un esempio di una distribuzione di probabilità *discreta*, cioè diversa da zero solo in un insieme numerabile (non necessariamente finito) di punti. Naturalmente, in generale la probabilità dei diversi risultati non è la stessa, ed un esempio di questo è il lancio di *due* dadi: poiché un determinato risultato può essere ottenuto in più di un caso (ad es.:  $4 = 2 + 2 = 1 + 3 = 3 + 1$ ,  $3 = 2 + 1 = 1 + 2$ ), la sua probabilità è pari alla frazione di casi che conducono ad esso.

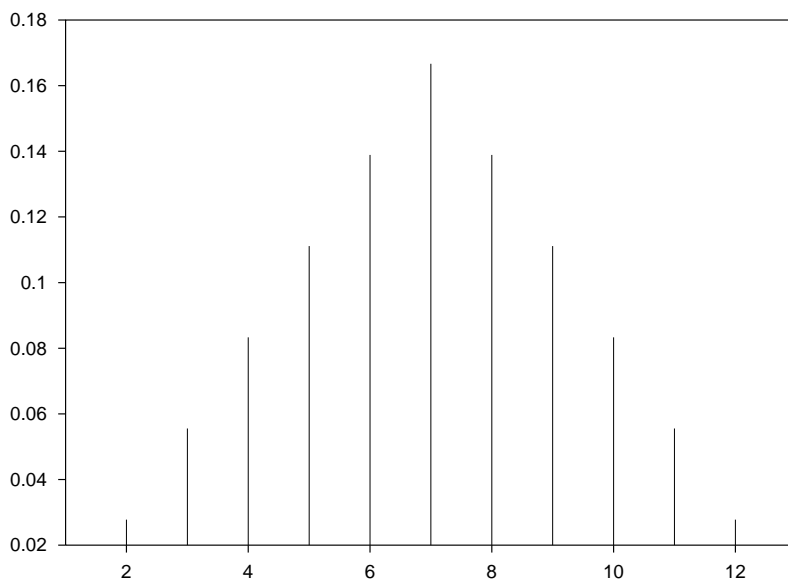


Figura 1.1: Distribuzione di probabilità per il risultato del lancio di due dadi.

Esistono poi distribuzioni di probabilità *continue*, per le quali è possibile che si osservino valori compresi in un certo intervallo (eventualmente di ampiezza infinita) di numeri reali. Qui le cose si complicano un poco, dal punto di vista matematico. Infatti, data l'infinità non numerabile dei numeri reali in un qualsiasi intervallo, dobbiamo concludere che non ha senso assegnare una probabilità finita a ciascuno di essi: paradossalmente, ogni risultato, per quanto possibile, deve avere probabilità nulla. L'unica probabilità finita che ha senso definire è quella che il risultato cada in un certo intervallo finito di valori,

compreso, ad esempio, fra  $a$  e  $b$ . Una tale probabilità,  $P(a, b)$ , si esprime come un integrale

$$P(a, b) = \int_a^b \phi(x) dx \quad (1.1)$$

e la funzione  $\phi(x)$ , che definisce la distribuzione, è chiamata **densità di probabilità** e può essere considerata come la derivata della probabilità. La densità di probabilità  $\phi(x)$  è dunque pari alla probabilità che il risultato cada in un intervallo *infinitesimamente piccolo* attorno al valore  $x$  divisa per l'ampiezza di questo intervallo:

$$\phi(x) = \frac{dP(x)}{dx} \quad (1.2)$$

Normalmente, come abbiamo fatto nell'esempio del dado, la probabilità è normalizzata all'unità, vale a dire che la probabilità di ottenere un qualsiasi risultato non specificato (cioè la somma di tutte le probabilità) è pari ad uno (certezza). Nel caso continuo, questo si esprime nel modo seguente:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) dx = 1 \quad (1.3)$$

In meccanica quantistica, perfino la *posizione* di una particella, in un dato istante, non è una sua proprietà precisa a priori, ma è invece descritta da una distribuzione di probabilità continua. Quando osserviamo una particella, servendoci di opportuni strumenti, la localizziamo in un punto preciso (o meglio: in un più o meno piccolo volume). Tuttavia, nelle stesse identiche condizioni, avremmo potuto osservarla anche in un punto diverso ed in generale distante dal primo. A ciascun elemento di volume dello spazio corrisponde una certa probabilità di osservarvi effettivamente la particella in seguito ad una misura.<sup>2</sup> A priori, è un po' come se la particella fosse non più puntiforme, ma invece "spalmata" dappertutto (si dice *delocalizzata*), con maggiore o minore densità. Bisogna tuttavia tenere presente che questa visualizzazione della situazione, per quanto utile a volte, non è rigorosa poiché non rende conto del fatto che, in seguito ad una misura, la particella (o il sistema nel suo complesso) viene effettivamente osservata *interamente* in un punto (o volume arbitrariamente

---

<sup>2</sup>Naturalmente, nel caso di un sistema composto da molte particelle interagenti, la sua "posizione" non è più un punto  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  dello spazio tridimensionale, bensì un vettore multidimensionale che specifica la posizione simultanea di tutte le particelle componenti.

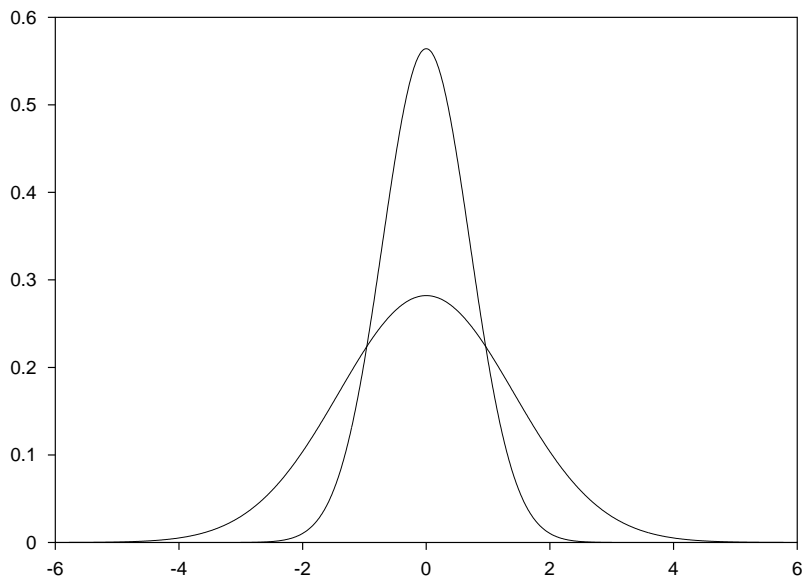


Figura 1.2: Due esempi di densità di probabilità gaussiana. La curva più allargata ha ampiezza doppia, ma l'area sotto le curve è pari ad 1 in entrambi i casi, in accordo con l'Eq. (1.3).

piccolo) e quindi viene di colpo ad assumere una posizione precisa e, compatibilmente con le sue dimensioni e la precisione della misura, puntiforme. Ma su questo torneremo in seguito.

In contrasto con la posizione, risulta che le distribuzioni di probabilità per le proprietà fisiche di un sistema reale sono distribuzioni discrete. Questo significa che (proprio come nel lancio dei dadi non è possibile osservare un risultato frazionario, ad es.: 3.71, ma solo un numero intero) il valore di una grandezza fisica misurata in determinate condizioni non può essere *qualsiasi*, bensì solo uno di un insieme numerabile. Ciascun valore possibile è caratterizzato da una sua propria probabilità. È importante osservare che questa discretizzazione delle distribuzioni di probabilità (detta appunto **quantizzazione**) si verifica in seguito all'azione di forze sul sistema. Nel caso ideale di un sistema completamente libero, le distribuzioni di probabilità possono essere continue. La quantizzazione è uno dei risultati più sorprendenti della meccanica quantistica.

In fisica classica il valore di una grandezza varia, in generale, con continuità e può essere qualsiasi. Per un sistema quantistico, solo alcuni valori, separati l'uno dall'altro da un intervallo di entità variabile, sono in generale permessi in date condizioni. In questo caso, il passaggio al limite classico può essere pensato come il tendere a zero della separazione fra i valori permessi. Si trova che questa separazione varia inversamente con la massa del sistema e diviene appunto inapprezzabile per sistemi macroscopici.

Come dicevamo, i valori di una distribuzione hanno in generale probabilità diverse: alcuni sono più probabili di altri. Portando questa osservazione al suo estremo, possiamo facilmente rappresentare il caso classico come il limite in cui una distribuzione è composta di un unico valore possibile, con probabilità unitaria. Nel caso di una distribuzione continua, il limite classico si ottiene restringendo sempre di più l'intervallo dei valori possibili, fino ad ottenere una speciale distribuzione la cui densità di probabilità è esattamente zero ovunque tranne in un punto. Affinché la densità di probabilità continui ad essere normalizzata secondo la (1.3), dobbiamo ammettere che in quel punto il suo valore tenda ad infinito. Questa speciale distribuzione limite si chiama *distribuzione delta*. È facile comprendere che una grandezza fisica tanto più caratterizza un sistema quanto più la sua distribuzione è “stretta”, vale a dire quanto più l'intervallo dei valori probabili è limitato. All'estremo opposto del caso classico, abbiamo una distribuzione (discreta o continua) di valori tutti equiprobabili. È chiaro la grandezza che presenta una tale distribuzione è massimamente indefinita e non può servire efficacemente a descrivere le proprietà del sistema.

Ricapitolando, assumiamo che, sotto determinate condizioni fisiche, cioè forze agenti, lo stato di un sistema quantistico è descritto da funzioni di distribuzione che descrivono le probabilità con cui i valori delle grandezze fisiche possono venir misurati. In generale, più di uno stato è compatibile con le date condizioni e ciascuno di essi è caratterizzato da proprie funzioni di distribuzione.