

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea in Fisica

Metodi di calcolo della energia dello stato  
fondamentale di sistemi elettronici fortemente  
correlati

Relatore:  
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:  
Ivana Il Pastore

Anno Accademico 2022/2023

## Sommario

L'energia dello stato fondamentale di un sistema a  $N$  elettroni - come un atomo e una molecola - è stato uno dei primi problemi complessi alle origini della teoria della meccanica quantistica. I due metodi che, quasi contemporaneamente, provano a fornire una soluzione al problema, sono il metodo di Hartree-Fock, legato alla soluzione dell'Equazione di Schrödinger, e il modello di Thomas-Fermi, in cui l'energia è ricavata unicamente in funzione della densità elettronica. Esprimere l'energia dello stato fondamentale come funzionale unico della densità elettronica, anziché della funzione d'onda, è una proposta vantaggiosa perché permette di ridurre il numero di gradi di libertà del sistema studiato da  $3N$  a soli 3. Essa è legittimata dai due Teoremi di Hohenberg-Kohn appartenenti alla Teoria del Funzionale di densità (DFT), applicati nel metodo di Kohn-Sham, che si ispira al metodo di Hartree-Fock.

# Indice

<b>Indice</b>	<b>2</b>
<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>6</b>
1.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer . . . . .	6
1.2 Principio variazionale . . . . .	7
1.2.1 Stato fondamentale . . . . .	8
1.2.2 Stati eccitati . . . . .	12
<b>2 Metodo di Hartree-Fock</b>	<b>13</b>
2.1 Il determinante di Slater . . . . .	13
2.2 Funzionale di energia di Hartree-Fock . . . . .	15
2.3 Minimizzazione vincolata del funzionale . . . . .	19
2.4 Equazioni di Hartree-Fock canoniche . . . . .	21
2.5 Esempi di orbitali di spin . . . . .	24
2.6 Interpretazione delle energie di singolo orbitale . . . . .	25
2.7 Teorema di Koopmans . . . . .	27
2.8 Metodo di Hartree Fock Ristretto . . . . .	28
2.8.1 Equazione di Hartree-Fock spaziale per closed shell . . . . .	28
2.8.2 Equazioni di Roothaan . . . . .	32
2.9 Correlazione elettronica . . . . .	33
<b>3 Densità elettronica</b>	<b>34</b>
3.1 Densità elettronica . . . . .	34
3.1.1 Densità elettronica e densità di coppia . . . . .	34
3.1.2 Densità di coppia di due particelle interagenti come in Hartree-Fock	36
3.1.3 Buca di Fermi e Buca di Coulomb . . . . .	38
<b>4 Modello di Thomas-Fermi</b>	<b>40</b>
4.1 Introduzione al modello a gas di elettroni in un metallo . . . . .	40

## INDICE

4.2	Il modello di Thomas-Fermi . . . . .	41
4.2.1	Energia di Fermi . . . . .	44
4.2.2	Equazione di Thomas-Fermi . . . . .	44
4.2.3	Equazione universale di Thomas-Fermi . . . . .	47
4.2.4	Energia dello stato fondamentale del sistema a molti elettroni . . . . .	50
4.2.5	Commento al modello di Thomas Fermi . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Teoria del funzionale di densità</b>	<b>60</b>
5.1	Primo Teorema di Hohenberg-Kohn . . . . .	63
5.2	Secondo Teorema di Hohenberg-Kohn . . . . .	66
5.3	Stati fondamentali degeneri . . . . .	67
5.4	$v$ rappresentabilità e $N$ -rappresentabilità . . . . .	69
5.5	Ricerca vincolata di Lévy . . . . .	71
5.6	Metodo di Kohn-Sham . . . . .	75
5.7	Cenni sul teorema di Janak . . . . .	80
5.8	Differenza tra i termini di correlazione-scambio in Hartree-Fock e in Kohn-Sham . . . . .	81
	Appendice . . . . .	83
	<b>Bibliografia</b>	<b>85</b>

# Introduzione

La teoria del funzionale di densità (DFT) è una teoria che si propone di studiare sistemi quantistici non relativistici a molti corpi come l'insieme degli elettroni che compone un atomo o una molecola. La nascita della teoria si attesta al 1964 con la pubblicazione sul *Physical Review* dei due teoremi di Hohenberg e Kohn. La loro trattazione è finalizzata alla ricerca dell'autostato e delle osservabili esatti (in primis l'autovalore di energia) del sistema multielettronico nello stato fondamentale. Chiaramente, per ridurre lo studio di un sistema molecolare al solo sistema elettronico, è necessario presupporre un'approssimazione (di Born-Oppenheimer o adiabatica) che considera il nucleo fisso rispetto ai moti più rapidi elettronici.

I teoremi di Hohenberg-Kohn dimostrano rispettivamente che:

1. l'energia e la funzione d'onda del sistema sono funzionali universali della densità elettronica;
2. l'energia dello stato fondamentale può essere ricavata per minimizzazione del corrispondente funzionale applicando il principio variazionale.

Un requisito richiesto affinché il principio variazionale sia applicabile è che la densità dello stato di ground sia  $v$ -rappresentabile, ovvero ottenuta per quadratura di una funzione antisimmetrica associabile ad un potenziale nucleo-elettroni. È possibile, tuttavia, con la ricerca vincolata di Lévy, cercare l'autofunzione in un sottoinsieme più vasto di densità non  $v$ -rappresentabili ma quantomeno  $N$ -rappresentabili.

La teoria, per quanto necessaria per permettere l'individuazione delle osservabili del sistema nello stato fondamentale, non è immediatamente applicabile perché presuppone la conoscenza completa del funzionale di energia.

Un primo tentativo computazionale del problema dello stato fondamentale di un sistema di  $N$  elettroni è il modello di Hartree-Fock del 1927, basato sulla risoluzione dell'equazione di Schrödinger. L'hamiltoniano è impostato in modo classico, tenendo conto delle interazioni elettrostatiche e dell'energia cinetica, mentre l'autofunzione esatta - non nota - viene forzata ad un singolo determinante degli orbitali di spin a singolo elettrone. Il principio variazionale permette di semplificare l'equazione di Schrödinger iniziale in tante funzioni che hanno come autofunzioni gli orbitali di spin, dette Equazioni di Hartree-Fock, con ciascun elettrone immerso in un campo medio circostante. Da queste si possono

ricavare le osservabili del sistema per iterazioni successive, una volta imposta una particolare forma degli orbitali di spin. Poiché il singolo determinante e gli orbitali di spin eventualmente scelti costituiranno un particolare ansatz, non è detto che il determinante impostato coincida con l'autofunzione esatta del sistema. Si tratta perciò di un metodo in approssimazione che può essere corretto introducendo dei termini, precedentemente ignorati dal modello, di correlazione elettronica. Questi termini mancanti possono essere espressi agevolmente in funzione della densità elettronica del sistema.

Il modello di Kohn-Sham proposto nel 1965 si propone di includere i termini di correlazione per costruire il funzionale di energia. Il merito di questo metodo è il suggerimento di omologare tutto il funzionale di energia alla dipendenza universale dalla densità elettronica del sistema - sfruttando i due Teoremi di Hohenberg-Kohn. Esprimere le osservabili del sistema a  $N$  elettroni in termini della densità elettronica ha il vantaggio di ridurre il numero di gradi di libertà alle sole 3 variabili spaziali della densità elettronica dalle  $3N$  variabili di posizione dell'Equazione di Schrödinger.

I teoremi di Hohenberg-Kohn di cui si serve il modello di Kohn Sham sono ispirati in questo senso ad un modello quasi-classico proposto nel 1927 da Thomas e Fermi, in seguito esteso da Dirac nel 1930 e da von Weizsäcker nel 1935. Tale modello si applicava al sistema di elettroni in un metallo, visti come un gas in una scatola, in cui l'energia cinetica e il potenziale sono ricavati in funzione della densità elettronica, con la densità di carica elettronica che deve soddisfare l'equazione di Poisson.

L'idea di questa tesi è presentare per primo il Metodo di Hartree-Fock, dato che costituisce il fondamento alla costruzione del funzionale di energia. Nel Capitolo 1 introdurremo il principio variazionale e l'hamiltoniano di cui si serve questo metodo. Nel Capitolo 2 lo svilupperemo: vedremo l'applicazione del singolo determinante per trovare le Equazioni di Hartree-Fock, presenteremo qualche proposta di orbitale di spin, tenteremo di dare un significato fisico all'energie degli orbitali di spin (Teorema di Koopmans). Applicheremo in seguito il modello al caso degli orbitali molecolari a coppie di elettroni (closed shell) e in ultimo ricaveremo i termini di correlazione elettronica in funzione della densità elettronica.

Nel Capitolo 4 studieremo il modello di Thomas-Fermi sia perché rappresenta un metodo alternativo, seppur ormai abbandonato, a quello di Hartree-Fock sia perché, come detto, ha ispirato l'intera Teoria del funzionale di densità. Nel Capitolo 5 tratteremo infine la Teoria del funzionale di densità, avvalendoci della definizione del termine di correlazione-scambio introdotta nel Capitolo 3.

# Capitolo 1

Introduciamo due premesse al modello di Hartree-Fock (HF) che presenteremo nel successivo capitolo. Innanzitutto l'approssimazione di Born Oppenheimer che permette di ridurre lo studio dell'equazione di Schrödinger di un atomo/molecola al solo sistema multielettronico. Segue la dimostrazione del principio variazionale di cui HF si serve nella ricerca degli autovalori di energia del sistema sia nello stato di ground sia negli stati eccitati.

## 1.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

In assenza di campi magnetici ed elettrici esterni un sistema molecolare consistente di  $N$  elettroni e  $M$  nuclei è descritto dall'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo non relativistica:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E_i\psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.1)$$

con  $\psi_i$  funzione d'onda riferita allo stato  $i$ -esimo del sistema e associata all'energia  $E_i$ . L'hamiltoniano del sistema è:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

con  $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$  coordinate degli  $N$  elettroni di posizione  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  e spin  $\{s_1, \dots, s_N\}$ . Analogamente  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M$  sono i vettori posizione dei nuclei in un sistema di riferimento inerziale esterno.  $\nabla_k^2$  è l'operatore laplaciano cartesiano nelle coordinate dell'elettrone  $i$ -esimo o del nucleo  $A$ -esimo, nell'ordine in cui sono presentati in (1.1).  $Z_A$  è la carica

## CAPITOLO 1.

positiva totale di un nucleo atomico. Nel caso il sistema in esame fosse un singolo atomo  $M=1$ .  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ ,  $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ .

L'equazione (1.2), come si può facilmente osservare, è riportata in unità atomiche ( $e = 1$ ,  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ).

L'Hamiltoniano che rappresenta l'energia totale del sistema tiene conto di tutte le interazioni elettrostatiche classiche possibili nel sistema molecolare: interazione repulsiva tra gli elettroni, tra i nuclei e attrazione tra ciascun nucleo e l'insieme di elettroni circostante. Appliciamo adesso l'approssimazione di Born-Oppenheimer: dal momento che la massa di un protone è circa 1800 volte maggiore di quella di un elettrone, un nucleo è interessato da moti molto meno rapidi di quelli degli elettroni. Tenendo conto che i nuclei studiati possono contenere almeno un protone, non è infondato assumere che gli scambi di energia tra nucleo ed elettroni avvengano molto più lentamente dei moti del sistema elettronico e che, quindi, si possa trascurare l'energia cinetica dei nuclei in relazione a questi ultimi. I nuclei sono considerati perciò fissi e gli elettroni posti nel campo da essi generato. Con questa approssimazione, il potenziale repulsivo tra i nuclei diviene costante poiché sono fissate le distanze nucleo-nucleo. L'operatore Hamiltoniano può essere perciò semplificato per il sistema al solo operatore sul sistema elettronico:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

La funzione d'onda si riduce alla funzione d'onda elettronica  $\psi_e$ . L'equazione di Schrödinger elettronica che  $\psi_e$  deve soddisfare diviene:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.4)$$

Con  $E_{tot} = E_e + E_{nucl}$ . La funzione d'onda deve avere la norma al quadrato normalizzata ad 1 poiché deve avere il significato di una densità di probabilità e deve essere invariante per scambio di due elettroni. Nel caso degli elettroni, in quanto fermioni, tale invarianza conduce all'antisimmetria per scambio della funzione d'onda.

L'approssimazione adiabatica (1.3) sarà adottata nel metodo di Hartree-Fock

## 1.2 Principio variazionale

Il nostro obiettivo sarà d'ora in poi risolvere la (1.4) per trovare l'autostato e l'autovalore di energia nello stato fondamentale ("ground state"), ossia lo stato di energia minima per il sistema. Vedremo come i diversi modelli presentati (Hartree-Fock, Thomas-Fermi e Kohn-Sham nel contesto della DFT) risolveranno questo problema in modo differente, evidenziando come alcune criticità possano essere superate. Un principio impiegato nel modello di Hartree-Fock e, conseguentemente nel modello di Kohn-Sham, per minimizzare l'energia di un sistema elettronico è il "Principio variazionale".

### 1.2.1 Stato fondamentale

Il principio dimostra che l'autovalore minimo di un'equazione di Schrödinger come la (1.4) è il valore minimo assunto dal funzionale descritto da (1.5).

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.5)$$

Nel nostro caso  $\hat{H}$  sarà l'operatore hamiltoniano del sistema elettronico e  $|\psi\rangle$  l'autoket dello spazio di Hilbert che lo rappresenta, ipotizzato non nullo e non necessariamente normalizzato.

Ricordiamo che un funzionale è, per definizione, una funzione che prende per argomento un elemento di uno spazio di funzioni a valori reali o complessi. La notazione in uso per indicare il dominio del funzionale è includere la funzione tra parentesi quadra, in modo da distinguere il funzionale da una qualunque altra funzione che ha per dominio un insieme numerico.

Poiché  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$  corrisponde all'osservabile dell'energia media del sistema descritto da  $|\psi\rangle$ , il significato dell'immagine del funzionale è esattamente l'energia media dello stato  $|\psi\rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ .

Per l'utilità che avrà nella dimostrazione del principio, diamo la seguente definizione di ket critico:

Un ket  $|\bar{\psi}\rangle$  è critico per  $E[\psi]$  se

$$\delta E[\psi] = 0. \quad (1.6)$$

Dobbiamo dimostrare pertanto che il ket  $|\bar{\psi}\rangle$  critico che minimizza il funzionale (1.5) è l'autoket dello stato di ground di  $\hat{H}$ .

Suddividiamo la dimostrazione in due punti:

1. Condizione necessaria e sufficiente affinché il ket  $|\bar{\psi}\rangle$  sia critico è che soddisfi l'equazione non lineare con  $|\psi\rangle = |\bar{\psi}\rangle$  :

$$\hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle E[\psi] = 0 \quad (1.7)$$

2. Un ket critico  $|\bar{\psi}\rangle$  minimizza  $E[\psi]$  se  $\delta^2 E[\psi] \geq 0$ .

La 1. permette di affermare che un autoket di  $\hat{H}$  è un ket critico di  $E[\psi]$ . La 2. individua l'autoket associato all'autovalore minimo di  $\hat{H}$ .

## CAPITOLO 1.

Dimostrazione:

1. Controlliamo la condizione sufficiente. Se il ket  $|\bar{\psi}\rangle$  è critico per il funzionale, per definizione,  $\delta E[\psi] = 0$ . Ricaviamo perciò la prima variazione del funzionale:

$$\delta E[\psi] = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} \left[ \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle \right] - \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle^2} [\langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle] = \quad (1.8)$$

$$= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} \left[ \langle\delta\psi| \left( \hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \right) + \left( \langle\psi|\hat{H} - \langle\psi| \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \right) |\delta\psi\rangle \right] = \quad (1.9)$$

$$= \frac{2}{\langle\psi|\psi\rangle} \text{Re} \left[ \langle\delta\psi| \left( \hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \right) \right] = \quad (1.10)$$

$$= \frac{2}{\langle\psi|\psi\rangle} \text{Re}[\langle\delta\psi| (\hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle E[\psi])]. \quad (1.11)$$

Imponendo ora  $\delta E[\psi] = 0$  ricaviamo:

$$\text{Re}[\langle\delta\psi| (\hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle E[\psi])] = 0. \quad (1.12)$$

Poiché  $|\delta\psi\rangle$  è del tutto arbitrario, possiamo sostituirlo con  $i|\delta\psi\rangle$ . Si vede quindi che:

$$\text{Im}[\langle\delta\psi| (\hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle E[\psi])] = 0. \quad (1.13)$$

Visto che le parti immaginaria e reale di tale numero complesso sono nulle, deve essere

$$\langle\delta\psi| (\hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle E[\psi]) = 0 \quad (1.14)$$

Essendo però  $|\delta\psi\rangle$  arbitrario deve essere allora

$$\hat{H} |\bar{\psi}\rangle - |\bar{\psi}\rangle E[\bar{\psi}] = 0 \quad (1.15)$$

per il ket  $|\bar{\psi}\rangle$  che è critico per il funzionale di energia. Possiamo, di conseguenza, definire il valore critico del funzionale  $w = E[\bar{\psi}]$ . Chiaramente il funzionale un ket

## CAPITOLO 1.

critico può dare luogo a un punto di sella, un massimo o un minimo del funzionale, per cui ci aspettiamo che, in generale, vi sia più di un ket critico per il funzionale di energia.

Vediamo adesso la condizione necessaria. Supponiamo ora, al contrario, che l'equazione non lineare (1.7) sia soddisfatta per un certo  $|\bar{\psi}\rangle$ . Di conseguenza,  $|\bar{\psi}\rangle$  è un autoket per  $\hat{H}$  di autovalore che definiamo  $w$ . Poiché soddisfa la seguente equazione di Schrödinger, segue che:

$$\hat{H} |\bar{\psi}\rangle - |\bar{\psi}\rangle w = 0 \quad \rightarrow \quad w = \frac{\langle \bar{\psi} | \hat{H} | \bar{\psi} \rangle}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} = E[\bar{\psi}] \quad (1.16)$$

dove l'autovalore assegna un valore specifico al funzionale. Non è detto però che tale autovalore sia necessariamente associato ad un punto critico del funzionale di energia, il che occorre dimostrarlo. Tuttavia, inserendo  $w = E[\bar{\psi}]$  in  $\hat{H} |\bar{\psi}\rangle - |\bar{\psi}\rangle w = 0$  si osserva che vale la prima ipotesi della dimostrazione, dunque  $|\bar{\psi}\rangle$  è critico per  $E[\psi]$ .

2. Dopo aver mostrato che un valore critico del funzionale è un autovalore dell'equazione di Schrödinger, cerchiamo il valore minimo del funzionale e vediamo che corrisponde all'autovalore minimo per  $\hat{H}$ . Troviamo perciò  $\delta^2 E[\psi]$  derivando ulteriormente  $\delta E[\psi]$

$$\delta^2 E[\psi] = -\frac{2[\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle]}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \text{Re} \left[ \langle \delta\psi | \left( \hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle E[\psi] \right) \right] \quad (1.17)$$

$$+ \frac{2}{\langle \psi | \psi \rangle} \text{Re} \left[ \langle \delta\psi | \left( \hat{H} |\delta\psi\rangle - |\delta\psi\rangle E[\psi] - |\psi\rangle \delta E[\psi] \right) \right] \quad (1.18)$$

$$= \frac{2}{\langle \psi | \psi \rangle} \left[ \langle \delta\psi | \hat{H} |\delta\psi\rangle - \langle \delta\psi | \delta\psi \rangle E[\psi] \right] - 2 \text{Re} \frac{[\langle \delta\psi | \psi \rangle] \delta E[\psi]}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.19)$$

$$- \frac{2 \text{Re} [\langle \delta\psi | \psi \rangle]}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \text{Re} \left[ \langle \delta\psi | \left( \hat{H} |\psi\rangle - |\psi\rangle E[\psi] \right) \right] \quad (1.20)$$

$|\bar{\psi}\rangle$  deve essere critico, quindi  $\delta E[\bar{\psi}] = 0$  e per la 1.  $\hat{H} |\bar{\psi}\rangle - |\bar{\psi}\rangle E[\bar{\psi}] = 0$ . Supponiamo inoltre che tale autoket sia associato al minimo del funzionale.  $E[\bar{\psi}] = w_0$  per cui:

$$\delta^2 E[\bar{\psi}] = \frac{2}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} \left[ \langle \delta\bar{\psi} | \hat{H} |\delta\bar{\psi}\rangle - \langle \delta\bar{\psi} | \delta\bar{\psi} \rangle w_0 \right] \quad (1.21)$$

Sostituiamo a questo punto all'operatore  $\hat{H}$  la sua espansione spettrale rispetto ad una base di autoket  $|n\rangle$  dello spazio di Hilbert:

$$\hat{H} = \sum_n |n\rangle w_n \langle n| \quad (1.22)$$

## CAPITOLO 1.

per la cui base per cui vale la proprietà di ortonormalizzazione

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{n,n'} \quad (1.23)$$

con l'operatore identità definito come segue:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{1} \quad (1.24)$$

e con:

$$\hat{H} |n\rangle = |n\rangle w_n \quad (1.25)$$

come si può vedere dimostrato in 2. La variazione del secondo ordine del funzionale è perciò positiva

$$\delta^2 E [\bar{\psi}] = \frac{2}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} \left[ \langle \delta \bar{\psi} | \sum_n |n\rangle w_n \langle n| | \delta \bar{\psi} \rangle - \left\langle \delta \bar{\psi} \left| \sum_n |n\rangle \langle n| \right| \delta \bar{\psi} \right\rangle w_0 \right] \quad (1.26)$$

$$= \sum_n |\langle \delta \bar{\psi} | n \rangle|^2 (w_n - w_0) > 0 \quad (1.27)$$

dal momento che  $w_0$  è per nostra ipotesi l'autovalore minimo. Di conseguenza l'autovalore minimo per  $\hat{H}$  minimizza anche il funzionale di energia, cvd.

È evidente che, per applicare il principio variazionale, devono essere noti sia l'espressione della funzione d'onda sia dell'operatore hamiltoniano del sistema. La questione è che la funzione d'onda per un sistema di elettroni interagenti in principio esiste, ma non è conosciuta, per cui vedremo che un modello che voglia servirsi del principio variazionale (come quello di Hartree-Fock) deve in qualche modo approssimarla.

L'approssimazione consiste nello scegliere una funzione appartenente ad una particolare sottoclasse di funzioni d'onda a N-elettroni per cui il funzionale di energia è definibile e minimizzarlo su tale funzione. Si propone perciò un ket di prova  $|\psi(\vec{\alpha})\rangle$  dipendente da un numero  $n$  arbitrario di parametri  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$  e si esprime il funzionale  $E[\psi(\vec{\alpha})]$ . In seguito si minimizza  $E$  rispetto a ciascuno dei parametri, si trova l'autovalore minimo approssimante e il vettore di parametri che, sostituito in  $\psi(\vec{\alpha})$  dà l'autoket corrispondente. È chiaro che, scegliendo sottoclassi diverse per  $\psi(\vec{\alpha})$  anche gli autovalori di ground dell'energia saranno differenti e il valore esatto del minimo dell'energia si ha solo per la funzione d'onda esatta.

## 1.2.2 Stati eccitati

Il principio variazionale può essere anche impiegato per determinare gli autovalori e gli autoket degli stati ad energia superiore a quella dello stato fondamentale. Supponiamo di conoscere una base di autoket  $|n\rangle$  che dà gli autovalori  $w_0 < w_1 < w_2 < \dots$  per l'Hamiltoniano:

$$\hat{H} |n\rangle = |n\rangle w_n \quad (1.28)$$

con

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{n,n'} . \quad (1.29)$$

Si supponga inoltre che tali autovalori siano noti fino ad un certo indice  $p$ . Definiamo inoltre il Proiettore ortogonale sul sottospazio dei ket generato dagli autoket di autovalori di energia minore o uguale a  $w_p$ :

$$\hat{P}_p = \sum_{n \leq p} |n\rangle \langle n| \quad (1.30)$$

Un ket  $|\psi\rangle$  è di energia maggiore di  $w_p$  se:

$$\hat{P}_p |\psi\rangle = 0 . \quad (1.31)$$

Vogliamo determinare il valore di energia immediatamente successivo a  $w_p$ . Possiamo allora ridefinire il funzionale dell'energia con la restrizione che  $|\psi\rangle$  abbia energia maggiore di  $w_p$ , ovvero come  $E_p[\psi]$ . Minimizzare il funzionale vorrà dire perciò trovare l'autovalore per  $\hat{H}$  che lo minimizza,  $w_{p+1}$ . La minimizzazione può essere fatta approssimando la funzione esatta con un ket di prova  $|\psi(\vec{\alpha})\rangle$  dipendente da un certo vettore dei parametri  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , facendo variare i parametri. Tuttavia l'imprecisione di questi calcoli è maggiore che nello stato fondamentale poiché gli autoket  $|n\rangle$  non sono noti e sono molto più approssimati dello stato di ground.

# Capitolo 2

## Metodo di Hartree-Fock

Il metodo di Hartree-Fock (HF) deriva da un perfezionamento da parte di Slater, Fock, Gaunt di un modello presentato da D.R. Hartree nel 1927. L'intuizione di Hartree è di svilupparlo come "metodo a campo medio". Come si è anticipato, la funzione d'onda è estratta da una particolare sottoclasse approssimante quella esatta del sistema elettronico considerato. La funzione d'onda è scomposta in un'intersezione di orbitali di spin a singolo elettrone la cui antisimmetria è dovuta a Slater e Gaunt in conseguenza dell'applicazione del Principio di Esclusione di Pauli. Chiariremo questi significati nel corso della presentazione del modello stesso.

### 2.1 Il determinante di Slater

La funzione approssimante scelta per un sistema di  $N$  fermioni nello stato fondamentale è a singolo determinante. Questa è detta "determinante di Slater"  $\phi_{HF}$  degli orbitali di spin  $\chi_i(\vec{r}_i)$  a singolo elettrone:

$$\phi_{HF}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \quad (2.1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sgn}(\sigma) \chi_{\sigma(1)}(\vec{x}_1) \chi_{\sigma(2)}(\vec{x}_2) \cdots \chi_{\sigma(N)}(\vec{x}_N) \quad (2.2)$$

dove nella seconda uguaglianza  $\sigma$  è una permutazione appartenente dell'insieme  $S_N$  dei numeri  $\{1, 2, \dots, N\}$ ;  $\text{sgn}(\sigma)$  è la funzione segno della permutazione che assume valore +1 se la permutazione è pari, -1 se è dispari.

Inoltre

$$\phi_H = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \cdots \chi_N(\vec{x}_N) \quad (2.3)$$

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

è noto come prodotto di Hartree.

Per semplificare ulteriormente la relazione sussistente tra il determinante di Slater e il prodotto di Hartree può essere introdotto un operatore  $A$  autoaggiunto  $A^\dagger = A$  e tale che  $A^2 = \sqrt{N!}A$ :

$$\phi_{HF} = A\phi_H \quad (2.4)$$

Il significato di  $\phi_{HF}$  è per una molecola quello di orbitale molecolare; nel caso di un atomo di orbitale atomico. Ciascun orbitale di spin dell'elettrone è composto da un prodotto di un orbitale spaziale  $\phi_i$  e di una funzione di spin  $\sigma(s)$  che può essere  $\alpha(s)$  oppure  $\beta(s)$ .

$$\chi_i(\vec{x}) = \phi_i(\vec{r})\sigma(s). \quad (2.5)$$

Le due funzioni di spin sono scelte ortonormali, ossia fissato un  $\bar{s}$ :

$$\langle \alpha(\bar{s}) | \alpha(\bar{s}) \rangle = \langle \beta(\bar{s}) | \beta(\bar{s}) \rangle = 1 \quad \langle \alpha(\bar{s}) | \beta(\bar{s}) \rangle = \langle \beta(\bar{s}) | \alpha(\bar{s}) \rangle = 0 \quad (2.6)$$

Si richiede l'ortonormalizzazione anche per gli  $N$  orbitali di spin e, inoltre, la normalizzazione del determinante di Slater

$$\langle \phi_{HF} | \phi_{HF} \rangle = 1 \quad (2.7)$$

preponendo il fattore di normalizzazione  $(N!)^{-1/2}$ , poiché la sua norma al quadrato deve rappresentare una densità di probabilità.

L'equazione di Schrödinger da applicare al determinante di Slater è quella in approssimazione adiabatica (1.3), di cui riportiamo l'espressione:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Possiamo ulteriormente separare l'operatore di potenziale repulsivo - la motivazione sarà chiara in seguito - indicando ciascuna interazione tra l'elettrone  $i$  e  $j$ -esimi con  $\hat{H}_{ij}^{(2)}$  e denotando la somma dell'energia cinetica e del potenziale attrattivo relativi all'elettrone  $i$ -esimo con  $\hat{H}_i^{(1)}$ :

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{H}_i^{(1)} + \sum_{i,j}^N \hat{H}_{ij}^{(2)} \quad (2.9)$$

Cerchiamo nelle due sezioni che seguono l'autovalore minimo di energia per questo sistema che, come abbiamo visto, può essere ottenuto minimizzando il funzionale di energia.

In primo luogo occorre trovare l'espressione del funzionale di energia sul determinante di Slater; in seguito lo minimizziamo applicando il principio variazionale, in cui i gradi

di libertà della variazione sono rappresentati dai parametri degli orbitali di spin. Nel procedimento inoltre gli orbitali di spin devono rimanere ortonormali, il che si imposta, come vedremo, mediante una minimizzazione vincolata per mezzo dei moltiplicatori di Lagrange. Ricaviamo infine un'equazione agli pseudoautovalori detta Equazione di Hartree-Fock applicata su ognuno degli orbitali di spin.

## 2.2 Funzionale di energia di Hartree-Fock

Applichiamo la definizione di funzionale data in (1.5) al determinante di Slater degli orbitali di spin con operatore di Hamilton definito da (2.5). Ricordiamo che al denominatore  $\langle \phi_{HF} | \phi_{HF} \rangle = 1$  per normalizzazione della funzione d'onda:

$$E[\phi_{HF}] = \langle \phi_{HF} | \hat{H} | \phi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle + \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{2} \left[ \sum_{i,j=1}^N \left( \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \right) \right] \quad (2.11)$$

L'applicazione dell'operatore di Hamilton (2.9) al determinante di Slater si riduce all'applicazione della prima sommatoria costituita da operatori a singolo elettrone ai singoli orbitali di spin e della seconda sommatoria, contenente operatori a doppio elettrone su due orbitali di spin. Notiamo che rispetto alla (2.9) nella (2.10) è presente un fattore  $1/2$  dovuto al fatto che qui la sommatoria è estesa su tutti i valori possibili degli indici  $i$  e  $j$  e che le interazioni repulsive si applicano una sola volta su un dato elettrone. Dimostriamo la (2.10)

---

Dimostrazione:

Imponiamo il primo operatore sul determinante di Slater:

$$\left\langle \phi_{HF} \left| \sum_i^N \hat{H}_i^{(1)} \right| \phi_{HF} \right\rangle = \left\langle \phi_H \left| A^\dagger \sum_i^N \hat{H}_i^{(1)} A \right| \phi_H \right\rangle = \quad (2.12)$$

$$= \left\langle \phi_H \left| \sum_i^N \hat{H}_i^{(1)} A^2 \right| \phi_H \right\rangle = \sqrt{N!} \left\langle \phi_H \left| \sum_i^N \hat{H}_i^{(1)} A \right| \phi_H \right\rangle = \quad (2.13)$$

$$= \sum_{\sigma \in S_N} \text{sgn}(\sigma) \int \chi_{\sigma(1)}^*(\vec{x}_1) \chi_{\sigma(2)}^*(\vec{x}_2) \cdots \chi_{\sigma(N)}^*(\vec{x}_N) \left( \sum_i^N \hat{H}_i^{(1)} \right) \chi_{\sigma(1)}(\vec{x}_1) \chi_{\sigma(2)}(\vec{x}_2) \cdots \chi_{\sigma(N)}(\vec{x}) d\vec{x} \quad (2.14)$$

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

dove con  $d\vec{x} = d\vec{x}_1 \cdots d\vec{x}_N$  denotiamo per brevità il differenziale dell'integrale multiplo. Considerando che sono possibili  $N!$  permutazioni

$$= \sum_i^N \sum_{\sigma=1}^{N!} \text{sgn}(\sigma) \langle \chi_1 | \chi_{\sigma(1)} \rangle \cdots \langle \chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_{\sigma(i)} \rangle \cdots \langle \chi_N | \chi_{\sigma(N)} \rangle = \quad (2.15)$$

$$= \sum_i^N \sum_{\sigma=1}^{N!} \text{sgn}(\sigma) \delta_{1,\sigma(1)} \cdots \langle \chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_{\sigma(i)} \rangle \cdots \delta_{N,\sigma(N)} = \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle \quad (2.16)$$

con  $\delta_{i,\sigma(i)}$  delta di Kronecker che assume valore 1 per  $\sigma(i) = i$  e 0 altrimenti. Applichiamo adesso il secondo operatore di energia al determinante di Slater:

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_{HF} \left| \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{H}_{ij}^{(2)} \right| \phi_{HF} \right\rangle &= \left\langle \phi_H \left| A^\dagger \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{H}_{ij}^{(2)} A \right| \phi_H \right\rangle = \quad (2.17) \\ &= \left\langle \phi_H \left| \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{H}_{ij}^{(2)} A^2 \right| \phi_H \right\rangle \sqrt{N!} \left\langle \phi_H \left| \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{H}_{ij}^{(2)} A \right| \phi_H \right\rangle = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\sigma \in S_N} \text{sgn}(\sigma) \int \chi_{\sigma(1)}^*(\vec{x}_1) \chi_{\sigma(2)}^*(\vec{x}_2) \cdots \chi_{\sigma(N)}^*(\vec{x}_N) \left( \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{H}_{ij}^{(2)} \right) \chi_{\sigma(1)}(\vec{x}_1) \chi_{\sigma(2)}(\vec{x}_2) \cdots \chi_{\sigma(N)}(\vec{x}) d\vec{x} \\ &= \sum_{i,j=1}^N \sum_{\sigma=1}^{N!} \text{sgn}(\sigma) \delta_{1,\sigma(1)} \cdots \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{2} \hat{H}_{ij}^{(2)} \right| \chi_{\sigma(i)} \chi_{\sigma(j)} \right\rangle \cdots \delta_{N,\sigma(N)} \end{aligned}$$

Separando l'integrale nelle due parti di permutazione positiva e negativa rimane:

$$\frac{1}{2} \left[ \sum_{i,j=1}^N \left( \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \right) \right]. \quad (2.18)$$

---

Raccogliendo il primo termine repulsivo come Integrale di Coulomb  $J_{ij}$  e il secondo come Integrale di Scambio  $S_{ij}$  il funzionale diviene:

$$E[\phi_{HF}] = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - S_{ij}) \quad (2.19)$$

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

dove

$$H_i = \langle \chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.20)$$

$$J_{ij} = \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle = \int \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.21)$$

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle = \int \int \chi_i^*(\vec{x}_2) \chi_j^*(\vec{x}_1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \quad (2.22)$$

Come si osserva, i due integrali sono reali positivi con  $J_{ij} > S_{ij}$ .

Per spiegare il significato di questi due termini consideriamo ad esempio un elettrone di spin  $s_1$  che occupa l'orbitale  $i$ -esimo nella posizione  $\vec{r}_1$  la cui equazione di Schrödinger è:

$$\hat{H}(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = E_i \chi_i(\vec{x}_1) \quad (2.23)$$

L'operatore di repulsione complessiva agente sull'elettrone in  $\chi_i$ , detto  $\hat{J}_j$  da parte di un altro elettrone  $j$ -esimo che occupa la posizione  $\vec{r}_2$  può essere definita a partire da  $J_{ij}$ :

$$\hat{V}_i^{coul}(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \left( \sum_{j \neq i} \int d\vec{x}_2 |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\vec{x}_1) \quad (2.24)$$

con

$$\hat{J}_j \chi_i(\vec{x}_1) = \left( \int d\vec{x}_2 |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\vec{x}_1). \quad (2.25)$$

Si noti che la somma negli spin è discreta, quella nella posizione è continua.

Concentrandoci su (2.25), l'operatore  $\hat{J}_i$  è l'operatore di repulsione dovuto ad un altro elettrone  $j$ -esimo di funzione d'onda  $\chi_j$  definita nello spazio. In (2.24) vi è invece la somma di tutti gli  $N - 1$  operatori di Coulomb agenti sullo stesso elettrone dovuto ai restanti elettroni. Abbiamo quindi riscritto il termine di Coulomb in modo che dipendesse da tutti gli elettroni eccetto quello su cui il potenziale si applica: il potenziale iniziale diviene così un campo esterno ad esso, dipendente dalla sua sola posizione. Si parla perciò di metodo "a campo medio", in cui gli elettroni non sono più tra loro interagenti ma su ognuno di essi agisce un potenziale esterno dovuto ai rimanenti  $N-1$  elettroni.

Il termine di scambio, invece, non ha un'interpretazione classica come quello di Coulomb, provenendo dall'antisimmetria del determinante di Slater. Si può comunque osservare che può esistere (non nullo) solo se gli elettroni hanno lo stesso spin, in quanto altrimenti

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

$\langle \alpha(s) | \beta(s) \rangle = \langle \beta(s) | \alpha(s) \rangle = 0$ . Come per l'integrale di Coulomb, si può ripetere la stessa procedura sull'Integrale di Scambio, sostituendo ad esso un operatore della forma:

$$\hat{V}_i^{scambio}(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \left( \sum_{j \neq i} \int d\vec{x}_2 \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) \right) \chi_j(\vec{x}_1) \quad (2.26)$$

con

$$\hat{K}_j \chi_i(\vec{x}_1) = \left( \int d\vec{x}_2 \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) \right) \chi_j(\vec{x}_1). \quad (2.27)$$

Visto che l'operatore di Scambio si applica sull'orbitale  $\chi_j(\vec{x}_1)$  lo si può riscrivere introducendo un operatore di trasposizione  $\hat{P}_{12}$  che scambia l'ordine dei due elettroni, ad esempio rispettivamente descritti dai ket  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$  :

$$\hat{P}_{12} |\psi\rangle |\phi\rangle = |\phi\rangle |\psi\rangle \quad (2.28)$$

con l'operatore unitario e hermitiano  $\hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12}$ . Inoltre  $\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}$ .

L'operatore di trasposizione commuta con la parte repulsiva  $\hat{H}_{ij}^{(2)}$  dell'operatore hamiltoniano:

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}_{ij}^{(2)}] = 0 \quad (2.29)$$

il che è necessario affinché i due operatori possano operare sulla base comune delle autofunzioni ortonormali degli orbitali di spin monoelettronici.

Applicando all'Integrale di Scambio l'operatore di trasposizione, possiamo trovare un operatore di Scambio che dipende unicamente dall'elettrone  $j$ -esimo e che si applichi sull'elettrone  $i$ -esimo:

$$\hat{K}_j \chi_i(\vec{x}_1) = \left( \int d\vec{x}_2 \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \chi_j(\vec{x}_2) \right) \chi_i(\vec{x}_1). \quad (2.30)$$

In questo modo otteniamo un sistema di  $N$  equazioni da applicare agli orbitali di spin elettronici di operatore a singolo elettrone definito come segue:

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.31)$$

ovvero, in forma esplicita,

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j \neq i}^N \left[ \int d\vec{x}_2 \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (\hat{1} - \hat{P}_{12}) \chi_j(\vec{x}_2) \right]. \quad (2.32)$$

### 2.3 Minimizzazione vincolata del funzionale

La minimizzazione del funzionale va fatta imponendo la condizione di ortonormalizzazione degli orbitali di spin applicando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Si introduce un moltiplicatore  $\lambda_{ij}$  appartenente ad una matrice hermitiana  $N \times N$  da cui segue che  $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}^*$ .

$$\delta \left[ \langle \phi_{HF} | \hat{H} | \phi_{HF} \rangle - \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0 \quad (2.33)$$

Questa condizione, dimostriamo, permette di ricavare le Equazioni di Hartree-Fock degli elettroni  $i$ -esimi, con operatore di Fock  $\hat{f}_i$ :

$$\hat{f}_i |\chi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} |\chi_j\rangle \quad (2.34)$$

Deve essere dunque chiaro, dato il ruolo che rivestono i moltiplicatori di Lagrange come autovalori delle Equazioni di Hartree-Fock, che la condizione di hermiticit  della matrice dei moltiplicatori di Lagrange   necessaria affinche gli autovalori di energia degli elettroni  $i$ -esimi siano reali.

---

Dimostrazione:

Impieghiamo la definizione del funzionale di energia:

$$\begin{aligned} \delta \left[ \langle \phi_{HF} | \hat{H} | \phi_{HF} \rangle - \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = \\ \sum_{i=1}^N \left( \langle \delta \chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \delta \chi_i \rangle \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[ \langle \delta \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle + \right. \\ \left. \langle \chi_i | \langle \delta \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \delta \chi_i \rangle | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \delta \chi_j \rangle \right] \\ - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[ \langle \delta \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \langle \delta \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \delta \chi_j \rangle | \chi_i \rangle + \right. \\ \left. \langle \chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \delta \chi_i \rangle \right] = \quad (2.35) \end{aligned}$$

CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

Raggruppiamo a due a due i termini tra loro complessi coniugati:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N 2Re \langle \delta\chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle + \sum_{i,j}^N Re \left[ \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle + \langle \delta\chi_j | \langle \chi_i | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \right] - \\ & \sum_{i,j}^N Re \left[ \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle - \langle \delta\chi_j | \langle \chi_i | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle \right] - \\ & \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Sommiamo i termini uguali:

$$= 2Re \left\{ \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle + \sum_{i,j}^N \left[ \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \right] - \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle \right\} = 0. \quad (2.37)$$

Imponiamo che l'equazione si annulli e, dal momento che  $|\delta\chi_i\rangle$  è arbitraria, la sostituiamo con  $|\delta\chi_i\rangle i$ . Segue:

$$2Im \left\{ \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle + \sum_{i,j}^N \left[ \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \right] - \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle \right\} = 0. \quad (2.38)$$

Di conseguenza:

$$\sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | \hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle + \sum_{i,j}^N \left[ \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i | \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \right] - \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle = 0 \quad (2.39)$$

e, usando nuovamente il fatto che  $|\delta\chi_i\rangle$  è arbitraria, otteniamo l'Equazione di Hartree-Fock non canonica di ciascuno degli N orbitali di spin:

$$\hat{H}_i^{(1)} | \chi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \left( \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | \hat{H}_{ij}^{(2)} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \right) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} | \chi_j \rangle \quad (2.40)$$

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

L'operatore presente nella parte sinistra della (2.40) è l'operatore di Fock  $\hat{f}_i$ , per cui l'equazione si riduce a:

$$\hat{f}_i |\chi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} |\chi_j\rangle \quad (2.41)$$

Dimostreremo nel prossimo paragrafo come sia possibile diagonalizzare l'equazione per ricondurla alla forma canonica:

$$\hat{f}_i |\chi'_i\rangle = E_i |\chi'_i\rangle \quad (2.42)$$

Notiamo immediatamente che l'operatore di Fock rimane invariato nel passaggio dalla (2.41) alla (2.42), come spiegheremo nel prossimo capitolo. La (2.40), come si può vedere, è un'equazione agli pseudoautovalori dal momento che l'operatore di Fock dipende dalle definizioni delle autofunzioni orbitali. Non è possibile risolverla analiticamente per cui è necessario un metodo iterativo e computazionale. L'idea di questa procedura è che un set di autofunzioni è imposto nella (2.40) all'iterazione n-esima per ricavare l'operatore di Fock; in seguito, risolta l'equazione, è ricavata nuovamente la base di autofunzioni da risostituire nell'operatore di Fock, e così via. Questo metodo è detto per questo motivo "autoconsistente" (Self Consistent). Vedremo comunque nella sezione 2.8 un esempio di come questa computazione possa essere in alcuni casi, come quello closed shell, semplificata formalmente, trasformando in termini matriciali le Equazioni di Hartree-Fock.

### 2.4 Equazioni di Hartree-Fock canoniche

Vogliamo adesso dimostrare che preso un nuovo set di orbitali di spin  $\{\chi'_i\}$ , ottenuto dal precedente set  $\{\chi_i\}$  dell'equazione (2.41) non canonica mediante una trasformazione unitaria, è possibile ricavare la (2.42). Sia data perciò:

$$\chi'_i = \sum_j \chi_j U_{ji} \quad (2.43)$$

dove la trasformazione  $U$  è unitaria:

$$U^\dagger = U^{-1} \quad (2.44)$$

ovvero preserva l'ortonormalità del set a seguito della trasformazione.

La definizione degli orbitali di spin è sia presente, come già detto nel precedente paragrafo, nella definizione dell'operatore di Fock, in particolare negli operatori di interazione repulsiva (di Scambio e di Coulomb) sia nel determinante di Slater, che è il determinante

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

normalizzato della matrice quadrata seguente:

$$A = \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

$$\phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(A). \quad (2.46)$$

Il determinante di Slater trasformato sarà dunque ottenuto a partire dal determinante della matrice trasformata  $A' = AU$ :

$$A' = \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{12} & U_{22} & & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} = \quad (2.47)$$

$$= \begin{pmatrix} \chi_1'(\vec{x}_1) & \chi_2'(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N'(\vec{x}_1) \\ \chi_1'(\vec{x}_2) & \chi_2'(\vec{x}_2) & & \chi_N'(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1'(\vec{x}_N) & \chi_2'(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N'(\vec{x}_N) \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

da cui:

$$\phi'_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(A') = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(A) \det(U) \quad (2.49)$$

dove abbiamo sfruttato le proprietà del determinante del prodotto di due matrici. Considerato che la trasformazione  $U$  è unitaria:

$$U^\dagger U = \hat{1} \quad (2.50)$$

con  $\hat{1}$  matrice identità. Si può ricavare perciò il determinante di  $U$  sapendo che:

$$\det(U^\dagger U) = \det(I) \quad (2.51)$$

$$\det(U^\dagger U) = \det(U^\dagger) \det(U) = (\det(U))^* \det(U) = |\det(U)|^2 = \det(\hat{1}) = 1 \quad (2.52)$$

da cui:

$$\det(U) = e^{i\varphi} \quad (2.53)$$

Osserviamo dunque che la funzione d'onda finale differisce dalla prima soltanto di una fase  $\varphi$ :

$$\phi'_{HF} = \phi_{HF} e^{i\varphi} \quad (2.54)$$

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

il che vuol dire che la norma della funzione d'onda rimane invariata a seguito della trasformazione e quindi anche le osservabili del sistema multielettronico. In conclusione, non esiste un set di orbitali di spin privilegiato per descrivere il sistema senonché può essere utile sceglierne uno che permetta di semplificare le Equazioni di Hartree-Fock. Occorre adesso vedere cosa succede agli operatori di Scambio e di Coulomb. Per brevità – lo stesso ragionamento è ripetibile per l'Integrale di Scambio- prendiamo la somma degli operatori di Coulomb agenti sull'orbitale di spin di un elettrone fissato  $\vec{x}_1$ , inizialmente descritto da:

$$\sum_j \hat{J}_j(\vec{x}_1) = \sum_j \left( \int d\vec{x}_2 |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right). \quad (2.55)$$

Applicata la trasformazione unitaria avremo:

$$\sum_j \hat{J}'_j(\vec{x}_1) = \sum_j \left( \int d\vec{x}_2 |\chi'_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right) = \sum_{kl} \left( \sum_j U^*_{kj} U_{lj} \right) \left( \int d\vec{x}_2 \chi^*_k(\vec{x}_2) \chi_l(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (2.56)$$

dove

$$\sum_j U^*_{kj} U_{lj} = (UU^\dagger)_{lk} = \delta_{lk}. \quad (2.57)$$

con  $\delta_{lk}$  delta di Kronecker. Segue che:

$$\sum_j \hat{J}'_j(\vec{x}_1) = \sum_k \left( \int d\vec{x}_2 |\chi'_k(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right) = \sum_k \hat{J}_k(\vec{x}_1). \quad (2.58)$$

Ripetendo la stessa considerazione sull'Integrale di Scambio, l'operatore di Fock risulta invariato a seguito della trasformazione unitaria. Determiniamo ora quale effetto ha sui moltiplicatori di Lagrange  $\lambda_{ji}$ . Notiamo che

$$\langle \chi_k | \hat{f}_i | \chi_i \rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \langle \chi_k | \chi_j \rangle = \lambda_{ki}. \quad (2.59)$$

Dopo aver applicato  $U$  al moltiplicatore di Lagrange  $\lambda_{ij}$ :

$$\begin{aligned} \lambda'_{ij} &= \int d\vec{x}_1 \chi'^*_i(\vec{x}_1) \hat{f}_i(\vec{x}_1) \chi'_j(\vec{x}_1) = \sum_{kl} U^*_{ki} U_{lj} \int d\vec{x}_1 \chi^*_k(\vec{x}_1) \hat{f}_i(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_1) \\ &= \sum_{kl} U^*_{ki} \lambda_{kl} U_{lj}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

che possiamo porre in forma matriciale:

$$\lambda' = U^\dagger \lambda U \quad (2.61)$$

con  $\lambda$  matrice hermitiana. Sappiamo adesso, per il teorema spettrale, che esiste la matrice unitaria  $U$  che permette di diagonalizzare  $\lambda$ . Deve perciò esistere un set di orbitali di spin  $|\chi'_i\rangle$ , detto set di orbitali di spin canonici, per cui la matrice  $\lambda'$  è diagonale. Immediatamente si ricavano le Equazioni di Hartree-Fock (2.42):

$$\hat{f}_i |\chi'_i\rangle = E_i |\chi'_i\rangle \quad (2.62)$$

## 2.5 Esempi di orbitali di spin

Non abbiamo finora specificato nessuna forma per gli orbitali di spin del singolo elettrone. Presentiamo gli ansatz più comuni a titolo di esempio, proposti da [16] e [2], senza alcuna pretesa di giustificarli sulla base dell'adattamento ai dati sperimentali. Per ora ci soffermiamo sulla parte spaziale; commenteremo in 2.8. la parte di spin dell'orbitale elettronico.

Nel caso di un atomo multielettronico la parte spaziale è solitamente scelta dell'atomo idrogenoide (per la derivazione della funzione d'onda vedere [18] pagg. 573- 584),  $\phi_{nlm}$  prodotto dell'armoniche sferica e da una funzione radiale, dipendente dai numeri quantici  $n, l, m$ :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.63)$$

Scelta nello stato di ground  $n = 1, l = 0, m = 0$  (orbitale elettronico  $1s$ ), la parte radiale diventa indipendente da  $l$  e l'armonica sferica vale 1:

$$\phi_{100}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (2.64)$$

con  $Z$  carica dell'insieme dei nuclei e  $a_0 = 5, 291710^{-11}m$  raggio di Bohr, corrispondente al raggio dell'elettrone dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale. Nel caso molecolare, come può essere la molecola di  $H_2$ , esistono diverse proposte per il set di orbitali di spin del singolo elettrone. Citiamo due esempi, riportati in [16] (pagg. 153-159):

1. la base STO-3G (Slater-Type Orbital Function), la cui parte radiale della funzione spaziale ha l'andamento di una esponenziale decrescente come l'orbitale  $1s$  dell'atomo idrogenoide (parte angolare pari a 1):

$$\phi_{1s}^{SF} = \left( \frac{\xi}{\pi} \right)^3 e^{-\xi r} \quad (2.65)$$

con  $\xi$  detto esponente dell'orbitale di Slater.

2. la base di Orbitali Gaussiani, che ha l'andamento radiale della gaussiana:

$$\phi_{1s}^{GF} = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.66)$$

con  $\alpha$  detto esponente dell'orbitale gaussiano e parte angolare  $Y_{00}(\theta, \varphi) = 1$ .

In entrambi i casi, l'orbitale di spin del singolo elettrone non è esattamente dato da tali ansatz ma è preso come una certa combinazione lineare di queste funzioni d'onda, secondo coefficienti opportuni.<sup>1</sup> Discussioni ulteriori potrebbero essere fatte, come in [16], per capire quale delle due sia più adatta nel limite asintotico e per  $r \rightarrow 0$  per rappresentare i dati sperimentali in possesso.

## 2.6 Interpretazione delle energie di singolo orbitale

Una volta eseguita la procedura iterativa e aver trovato le  $N$  autofunzioni della (2.42), si può calcolare l'autovalore di energia per ciascun orbitale di spin e per ciascun orbitale virtuale (non occupato).

Per fissare le idee, chiamiamo  $E_a$  l'autovalore di un orbitale occupato e  $E_r$  l'autovalore del primo orbitale virtuale. Possiamo valutare l'autovalore  $i$ -esimo di energia a partire dall'operatore di Fock di singolo orbitale

$$E_i = \langle \chi_i | \hat{f}_i | \chi_i \rangle = \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right| \chi_i \right\rangle = \quad (2.67)$$

$$= \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \chi_i \right\rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i | (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \chi_i \rangle \quad (2.68)$$

Per semplificare la notazione indichiamo con:

$$\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \chi_i \right\rangle = \langle i | \hat{h} | i \rangle \quad (2.69)$$

$$\sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i | \hat{J}_j | \chi_i \rangle = \sum_{j \neq i}^N \langle ij | ij \rangle \quad (2.70)$$

$$\sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i | \hat{K}_j | \chi_i \rangle = \sum_{j \neq i}^N \langle ij | ji \rangle \quad (2.71)$$

da cui:

$$E_i = \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{j \neq i}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) . \quad (2.72)$$

Notiamo da subito una differenza per l'energia di singolo orbitale di  $\frac{1}{2}$  con l'espressione del funzionale di energia totale presentata all'inizio della sezione 2.2. Vedremo tra poco la ragione di questa discordanza.

<sup>1</sup>Nel metodo Hartree-Fock ristretto la dimostrazione segue dalle Equazioni di Roothaan.

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

Nel caso particolare di  $E_a$  e di  $E_r$  gli autovalori di energia sono:

$$E_a = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{j \neq a}^N (\langle aj | aj \rangle - \langle aj | ja \rangle) \quad (2.73)$$

$$E_r = \langle r | \hat{h} | r \rangle + \sum_j^N (\langle rj | rj \rangle - \langle rj | jr \rangle) . \quad (2.74)$$

Osserviamo che  $E_r$  contiene tutte le  $N$  somme dal momento che si tratta dell'energia di un eventuale  $N+1$ -esimo elettrone da aggiungere ai restanti.

A questo punto si potrebbe pensare che, sommando le energie di tutti gli orbitali occupati dagli  $N$  elettroni, si possa ricavare l'energia totale del sistema di  $N$  elettroni nello stato fondamentale. Provando a sommare le  $E_a$  fino all'ultimo orbitale occupato per  $\phi_{HF}$ :

$$\sum_{a=1}^N E_a = \sum_{a=1}^N \left[ \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{j \neq a}^N (\langle aj | aj \rangle - \langle aj | ja \rangle) \right]. \quad (2.75)$$

Come visto invece nella sezione 2.2. invece

$$E[\phi_{HF}] = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - S_{ij}) \quad (2.76)$$

che nella notazione appena introdotta corrisponde a:

$$E[\phi_{HF}] = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (2.77)$$

e quindi

$$E[\phi_{HF}] \neq \sum_{a=1}^N E_a. \quad (2.78)$$

Per capire la ragione di questa differenza, prendiamo due elettroni rispettivamente nell'orbitale  $\chi_1$  e nell'orbitale  $\chi_2$ . Quando calcoliamo le energie di questi due orbitali: per  $E_1$  considereremo l'interazione che l'elettrone in  $\chi_1$  ha con l'elettrone in  $\chi_2$  e viceversa per  $E_2$  l'interazione che l'elettrone in  $\chi_2$  ha con l'elettrone in  $\chi_1$ . È quindi evidente che, in  $E_1 + E_2$ , l'interazione elettrone-elettrone tra i due elettroni è contata due volte, motivo per cui occorre moltiplicare per  $\frac{1}{2}$  l'energia repulsiva in  $E[\phi_{HF}]$ .

## 2.7 Teorema di Koopmans

Supponiamo di voler aggiungere un elettrone a  $\phi_{HF}^N$  oppure di voler rimuoverne uno da un particolare orbitale. In tal caso è chiaro che cambierebbe l'espressione del determinante di Slater, così come anche le espressioni degli operatori di Fock.

Nel 1927 Dirac propose il formalismo della seconda quantizzazione per descrivere un sistema a molti corpi come per noi quello in esame e questo fu oggetto di perfezionamenti da parte dello stesso Fock e di P. Jordan. La funzione d'onda, come in questo caso, il determinante di Slater diventa, in questo formalismo, un operatore dello spazio di Fock, a cui è possibile cambiare mediante operatori di campo (detti di costruzione e distruzione) il numero di particelle che compongono lo stato quantistico del sistema.

Se lo stato di Fock è  $|n\rangle$  e contiene  $N$  particelle, l'operatore di distruzione :

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.79)$$

sottrae una particella allo stato  $|n\rangle$ . Al contrario il suo aggiunto, l'operatore di costruzione  $\hat{a}^\dagger$  aggiunge una particella allo stato  $|n\rangle$ :

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.80)$$

Per una dimostrazione si guardi [18].

Supponiamo di rimuovere un elettrone da uno specifico orbitale  $\chi_c$ , non necessariamente l'ultimo occupato, e applichiamo un operatore di distruzione su  $|\phi_{HF}^N\rangle$ . Il risultato è che  $\phi_{HF}^{N-1}$  in principio non rimarrebbe invariata dopo l'eliminazione dell'elettrone poiché per ottenere un nuovo stato fondamentale occorrerebbe una redistribuzione elettronica intorno al nucleo in modo da minimizzare l'energia  $E[\phi_{HF}^N]$ . Questo comportamento è spesso noto come "rilassamento" della densità elettronica. Tuttavia, un modo più semplice e approssimato che possiamo pensare di applicare con le conoscenze acquisite finora per calcolare l'energia di ionizzazione è utilizzare la (2.77):

$$E[\phi_{HF}^N] = \sum_{i=1} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (2.81)$$

$$E_c[\phi_{HF}^{N-1}] = \sum_{i \neq c} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq c} \sum_{j \neq c} [\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (2.82)$$

L'energia di ionizzazione dall'orbitale  $\chi_c$  che definiamo  $E.I.$  è dunque:

$$\begin{aligned} E.I. &= E_c[\phi_{HF}^{N-1}] - E[\phi_{HF}^N] = -\langle c | \hat{h} | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_i [\langle ic | ic \rangle - \langle ic | ci \rangle] - \\ &\frac{1}{2} \sum_j [\langle cj | cj \rangle - \langle cj | jc \rangle] = -\langle c | \hat{h} | c \rangle - \sum_j [\langle cj | cj \rangle - \langle cj | jc \rangle] = -E_c \end{aligned} \quad (2.83)$$

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

Visto che gli elettroni si trovano in un potenziale attrattivo,  $E_c < 0$  e quindi l'energia da fornire  $E.I. > 0$  per estrarre l'elettrone dall'orbitale  $\chi_c$  corrisponde esattamente all'energia dell'orbitale da cui è estratto. In modo simile, si dimostra che l'energia liberata dall'atomo nell'aggiunta di un elettrone e nel raggiungimento di una configurazione più stabile (rispetto all'insieme disaccoppiato di  $N+1$  elettroni) nel primo orbitale virtuale disponibile  $\chi_r$ , detta affinità elettronica, è:

$$A.E. = E[\phi_{HF}^N] - E_r[\phi_{HF}^{N+1}] = -E_r \quad (2.84)$$

L'affinità elettronica è dunque positiva (fornita dal sistema), dal momento che  $E_r < 0$ . Questi due risultati sono noti come Teorema di Koopmans (1934) [9]. Come si è discusso, il teorema assume l'approssimazione che gli orbitali non interessati dal cambiamento del numero di elettroni rimangano imperturbati passando dall'atomo allo ione. Questa approssimazione è detta degli *orbitali congelati*. L'affinità elettronica e l'energia di ionizzazione ottenute sperimentalmente da un sistema multielettronico, perciò, differiscono da quelle appena teorizzate dal teorema di Koopmans. In particolare l'energia di ionizzazione è più positiva e l'affinità elettronica è più negativa di qualche  $eV$  di quelle attese. Inoltre, a provocare tale differenza sono anche gli effetti di correlazione elettronica, causati dall'approssimazione della funzione d'onda esatta dello stato fondamentale con un singolo determinante di Slater. Tratteremo con maggiore precisione più avanti la correlazione elettronica.

## 2.8 Metodo di Hartree Fock Ristretto

### 2.8.1 Equazione di Hartree-Fock spaziale per closed shell

Discutiamo adesso la parte di spin dell'orbitale elettronico, responsabile della configurazione elettronica negli orbitali. Per una molecola si può distinguere tra configurazione opened shell e closed shell. Gli orbitali molecolari sono opened shell se ogni orbitale molecolare può contenere un solo elettrone, per cui può avere un numero dispari di elettroni; closed shell se ha solo orbitali a due elettroni oppure vuoti e quindi con un numero pari di elettroni. Studiamo il caso dell'orbitale molecolare dello stato fondamentale in configurazione closed shell, per cui si applica il Metodo di Hartree Fock Ristretto. Nel caso opened shell si adotta un Metodo Ristretto Open Shell oppure Non Ristretto. Dato un orbitale di spin,  $\chi_i$  esisteranno due orbitali che avranno la stessa parte spaziale ma due parti di spin diverse:

$$\chi_i(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_j(\vec{r})\alpha(s) \\ \psi_j(\vec{r})\beta(s) \end{cases} \quad (2.85)$$

Di conseguenza, in termini spaziali le  $N$  equazioni di Hartree-Fock si possono ridurre a  $N/2$  per altrettanti orbitali spaziali doppiamente occupati. Dimostriamo che l'equazione

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

di Hartree-Fock canonica  $i$ -esima (??), preso ad esempio il caso  $\alpha(s)$ , può essere ridotta a:

$$\hat{f}_j(\vec{x}_1)\phi_j(\vec{r}_1)\alpha(s_1) = E_j\phi_j(\vec{r}_1)\alpha(s_1) \quad (2.86)$$

dove  $E_j$  è l'energia dell'orbitale spaziale che coincide con l'energia  $E_i$ .

Dimostrazione:

Per ridurre l'equazione alla sola parte spaziale, occorre eliminare la parte di spin moltiplicando per  $\alpha^*(s)$  e poi integrare nello spin:

$$\left[ \sum_{s_1} ds_1 \alpha^*(s_1) \hat{f}_i(\vec{x}_1) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) = E_j \left[ \sum_{s_1} ds_1 \alpha^*(s_1) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) \quad (2.87)$$

in cui, nota l'ortonormalità delle funzioni di spin,

$$\sum_{s_1} ds_1 \alpha^*(s_1) \alpha(s_1) = 1 \quad (2.88)$$

la (2.83) si riduce a:

$$\left[ \sum_{s_1} ds_1 \alpha^*(s_1) \hat{f}_i(\vec{x}_1) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) = E_j \phi_j(\vec{r}_1) \quad (2.89)$$

Sostituendo l'operatore di Fock, che riportiamo nella (2.90), nella (2.89):

$$\hat{f}_i(\vec{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{k \neq i}^N \left[ \int d\vec{x}_2 \chi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (\hat{1} - \hat{P}_{12}) \chi_k(\vec{x}_2) \right] \quad (2.90)$$

ricaviamo:

$$\begin{aligned} & \left[ \sum_{s_1} ds_1 \alpha^*(s_1) \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) + \\ & \left[ \sum_{s_1} ds_1 \alpha^*(s_1) \left( \sum_{k \neq i}^N \left[ \int d\vec{x}_2 \chi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (\hat{1} - \hat{P}_{12}) \chi_k(\vec{x}_2) \right] \right) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) = E_j \phi_j(\vec{r}_1) \quad (2.91) \end{aligned}$$

Per il primo integrale osserviamo che l'operatore è indipendente dallo spin, per cui rimane:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_j(\vec{r}_1). \quad (2.92)$$

## CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

Applicando l'operatore di trasposizione e l'operatore identità alla seconda parentesi quadra, contenente il termine di Coulomb e di Scambio nell'ordine della differenza, si ha:

$$\left[ \sum_{k \neq i}^N \sum_{s_1} \int ds_1 d\vec{x}_2 \alpha^*(s_1) \chi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\vec{x}_2) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) - \left[ \sum_{k \neq i}^N \sum_{s_1} \int ds_1 d\vec{x}_2 \alpha^*(s_1) \chi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\vec{x}_1) \alpha(s_2) \right] \phi_j(\vec{r}_2) \quad (2.93)$$

Adesso usiamo l'osservazione precedente: gli  $N$  orbitali spaziali sono in realtà suddivisi in  $N/2$  orbitali di spin  $\alpha$  e  $N/2$  di spin  $\beta$ , esplicitando gli orbitali di spin come in (??) e  $d\vec{x}_2 = ds_2 d\vec{r}_2$  la (2.91) diviene:

$$\begin{aligned} \hat{f}_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) &= \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{jA}} \right) \phi_j(\vec{r}_1) + \\ &\left\{ \left[ \sum_{k \neq j}^{N/2} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \int ds_1 ds_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(s_1) \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha^*(s_2) \phi_k(\vec{x}_2) \alpha(s_2) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) + \right. \\ &\left. \left[ \sum_{k \neq j}^{N/2} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \int ds_1 ds_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(s_1) \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \beta^*(s_2) \phi_k(\vec{x}_2) \beta(s_2) \alpha(s_1) \right] \phi_j(\vec{r}_1) \right\} - \\ &\left\{ \left[ \sum_{k \neq j}^{N/2} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \int ds_1 ds_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(s_1) \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha^*(s_2) \phi_k(\vec{x}_1) \alpha(s_1) \alpha(s_2) \right] \phi_j(\vec{r}_2) + \right. \\ &\left. \left[ \sum_{k \neq j}^{N/2} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \int ds_1 ds_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(s_1) \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \beta^*(s_2) \phi_k(\vec{x}_1) \beta(s_1) \alpha(s_2) \right] \phi_j(\vec{r}_2) \right\} = E_j \phi_j(\vec{r}_1). \end{aligned} \quad (2.94)$$

Effettuando i due integrali di spin, vista l'ortonormalità delle funzioni di spin, la quarta parentesi quadra si annulla. Ciò vuol dire che l'Interazione di Scambio (seconda graffa) ci può essere solo per orbitali con spin parallelo (e non antiparallelo). Inoltre i due termini di Coulomb sono identici, sempre vista la normalizzazione ad 1 delle funzioni di spin

CAPITOLO 2. METODO DI HARTREE-FOCK

uguali, per cui i due integrali nello spin vanno ad 1. La (??) si riduce perciò a:

$$\hat{f}_j(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_1) = \left( -\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_j(\vec{r}_1) + \left[ 2 \sum_{k \neq j}^{N/2} \int d\vec{r}_2 \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\vec{x}_2) \right] \phi_j(\vec{r}_1) - \quad (2.95)$$

$$\left[ \sum_{k \neq j}^{N/2} \int d\vec{r}_2 \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\vec{x}_2) \right] \phi_k(\vec{r}_1) = E_j \phi_j(\vec{r}_1)$$

che possiamo riscrivere in forma di autovalori introducendo l'operatore di trasposizione  $\hat{P}_{12}$ :

$$\hat{f}_j(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_1) = \left( -\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_j(\vec{r}_1) + \left[ \sum_{k \neq j}^{N/2} \int d\vec{r}_2 \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} ((2)\hat{1} - \hat{P}_{12}) \phi_k(\vec{x}_2) \right] \phi_j(\vec{r}_1) \quad (2.96)$$

che in forma più compatta diviene:

$$\hat{f}_j(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_1) = \left( -\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_j(\vec{r}_1) + \left[ \sum_{k \neq j}^{N/2} (2\hat{J}_k(\vec{r}_1) - \hat{K}_k(\vec{r}_1)) \right] \phi_j(\vec{r}_1) = E_j \phi_j(\vec{r}_1). \quad (2.97)$$

L'energia della sola parte spaziale del determinante di Slater (stato fondamentale) in termini dei nuovi integrali di Scambio e di Coulomb spaziali, si riduce pertanto a:

$$E[\phi_{HF}^{spaz}] = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_i^{N/2} \sum_k^{N/2} (2J_{ik}(\vec{r}_1) - K_{ik}(\vec{r}_1)) \quad (2.98)$$

Dove per la somma dell'energia cinetica e del potenziale attrattivo si è impiegata la notazione introdotta nel paragrafo 2.4. Gli autovalori  $E_j$  si riducono a:

$$E_j = \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.99)$$

vedere [8] per una dimostrazione.

## 2.8.2 Equazioni di Roothaan

Il contributo di Roothaan al metodo di Hartree-Fock ristretto consiste nel pensare ciascuna delle autofunzioni spaziali della (2.42) come combinazione lineare infinita degli elementi di una determinata base. Tuttavia una base infinita non può essere pensata per risolvere il problema, altrimenti ogni funzione dello spazio di Hilbert spaziale potrebbe essere utilizzata per descrivere l'autofunzione esatta, a patto che le condizioni di lineare indipendenza tra gli elementi della base vengano rispettate.

Un'approssimazione deve essere anche fatta nel senso del numero di elementi che possono costituire tale combinazione. È chiaro che maggiore è il numero di elementi della base che viene individuato e maggiore è la bontà dell'approssimazione al set infinito che garantisce la completezza e l'esattezza dell'autofunzione. Il problema delle equazioni di Hartree-Fock si riduce perciò all'individuazione dei coefficienti dell'espansione troncata. Imponendo che l'espansione di un'autofunzione  $j$ -esima sia data da  $\mu = 1, \dots, K$  elementi di base :

$$\phi_j = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j} \psi_{\mu} \quad \forall i = 1, 2, \dots, K \quad (2.100)$$

E sostituendola nella (2.42) con l'indice generico  $\nu$ :

$$\hat{f}_j(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \psi_{\nu} = E_j \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \psi_{\nu} \quad (2.101)$$

Moltiplichiamo per  $\psi_{\mu}^*$  e integriamo in  $d\vec{r}_1$ :

$$\int d\vec{r}_1 \psi_{\mu}^* \hat{f}_j(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \psi_{\nu} = E_j \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \psi_{\mu}^* \psi_{\nu}. \quad (2.102)$$

dove definiamo:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \psi_{\mu}^* \psi_{\nu} \quad (2.103)$$

“matrice di sovrapposizione”. È una matrice hermitiana, dunque diagonalizzabile. Le  $\psi_{\mu}$  sono scelte linearmente indipendenti ma non ortogonali: gli elementi diagonali saranno pari all'unità mentre quelli non diagonali compresi tra 0 e 1 (il loro segno dipende dall'orientamento spaziale degli elementi della base). Inoltre

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \psi_{\mu}^* \hat{f}_j(\vec{r}_1) \psi_{\nu} \quad (2.104)$$

è la “matrice di Fock” precedentemente citata che costituisce la rappresentazione matriciale dell'operatore di Fock a singolo elettrone. La (2.102) diviene perciò l'Equazione di Roothaan:

$$FC = SCE \quad (2.105)$$

dove  $C$  è la matrice dei coefficienti della combinazione lineare per ciascuna autofunzione  $j$ -esima e nell'elemento  $\mu$ -esimo della base.  $E$  è la matrice diagonale degli autovalori di energia delle equazioni di Hartree-Fock.

## 2.9 Correlazione elettronica

La scelta del determinante di Slater come funzione che sostituisce quella esatta nello stato fondamentale provoca, in principio, una differenza tra l'energia esatta  $E_0$  e quella ottenibile mediante questa approssimazione. Definiamo tale differenza:

$$E_c[\phi_{HF}] = E_0 - E[\phi_{HF}] \quad (2.106)$$

A questo punto possiamo domandarci da cosa concretamente dipenda  $E_c[\phi_{HF}]$ . L'antisimmetria del determinante di Slater tiene conto del fatto che non possono esistere due particelle che occupano la stessa posizione se hanno lo stesso spin grazie al principio di Esclusione di Pauli. Ciò implica che, nel modello Hartree-Fock, due elettroni con spin antiparallelo possono coesistere in una stessa posizione, il che è assurdo. Gli elettroni, infatti, sono incompenetrabili per via della repulsione elettrostatica tra di essi. Una correzione al funzionale di energia deve perciò tenere conto di quest'ultimo effetto. Per visualizzare l'effetto di repulsione che un elettrone crea attorno a sé rispetto agli altri elettroni sia per repulsione elettrostatica sia per motivi di spin, si dice spesso (come in [8] pag. 15) che l'elettrone crea attorno a sé una "buca" in cui la distribuzione di probabilità elettronica nei suoi dintorni è ridotta. Si parla rispettivamente di "Buca di Coulomb" (Coulomb Hole) e di "Buca di Fermi" (Fermi Hole), il cui effetto totale è l'unica buca. Poiché l'effetto della buca è ridurre la densità elettronica, una sua formalizzazione matematica deve essere fatta in termini della funzione di densità stessa. Nel contesto del metodo Kohn-Sham della teoria del funzionale di densità vedremo esplicitamente come viene trattata nel calcolo dell'energia nel funzionale di energia. Anticipiamo comunque le espressioni di queste energie per entrambe le buche nei prossimi paragrafi.

# Capitolo 3

## Densità elettronica

Presentiamo adesso il concetto di densità elettronica per il sistema multielettronico. Questa è necessaria per descrivere i termini di correlazione elettronica per correggere il funzionale di energia del metodo di Hartree-Fock. Le buche di Fermi e di Coulomb di un elettrone, infatti, riducono la densità elettronica attorno all'elettrone stesso, per cui le correzioni di energia legate alle buche devono dipendere intimamente dalla densità elettronica. Se la buca di Fermi è contemplata dal modello, in quanto presupposta dall'antisimmetria del determinante di Slater, ciò non vale per la buca di Coulomb. Questa correzione può essere apportata sia nel Metodo Hartree-Fock appena presentato sia nel Modello di Kohn Sham che tratteremo nel Capitolo 5. In questo capitolo anticipiamo come questa correzione possa essere formalizzata nel Modello di Kohn-Sham, dal momento che sarà applicata questa trattazione più avanti. La differenza sostanziale tra i due modelli è che il primo applica il formalismo dell'equazione di Schrödinger per risolvere il problema, mentre il secondo esprime l'energia dello stato fondamentale come funzionale della densità elettronica. La densità elettronica può essere costruita a partire dalla densità di  $N$  fermioni non interagenti introducendo la probabilità condizionata legata alle possibili interazioni. Alle correzioni succitate si deve anche sottrarre l'autointerazione, ovvero l'interazione repulsiva che un elettrone avrebbe con se stesso nel caso non interagente e che nel modello di Hartree-Fock è cancellata dalla somma degli integrali di Coulomb e di Scambio.

### 3.1 Densità elettronica

#### 3.1.1 Densità elettronica e densità di coppia

Sia dato un sistema di  $N$  elettroni di coordinate  $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$  con  $s_1, \dots, s_N$  coordinate di spin e  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  posizioni. Il sistema sia descritto da una funzione d'onda di Slater  $\phi_{HF}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ .

### CAPITOLO 3. DENSITÀ ELETTRONICA

Definiamo densità elettronica l'integrale multiplo fatto su tutte le coordinate  $\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$ , esclusa la coordinata spaziale dell'elettrone considerato:

$$\rho^{HF}(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\phi_{HF}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (3.1)$$

Questa densità di probabilità rappresenta la probabilità per unità di volume di trovare un elettrone con spin  $s_1$  degli  $N$  in un volume elementare  $d\vec{r}_1$ . Poiché gli elettroni sono particelle identiche, la probabilità totale che un elettrone venga trovato in  $d\vec{r}_1$  è l'unione di tutte le probabilità singole

$$\int \dots \int |\phi_{HF}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3.2)$$

per il singolo elettrone, da cui si giustifica il numero  $N$  che precede l'integrale multiplo. La densità elettronica pertanto:

$$\rho^{HF}(|\vec{r}_1| \rightarrow \infty) = 0, \quad (3.3)$$

$$\int \rho^{HF}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N. \quad (3.4)$$

Il gradiente della densità elettronica ha un punto di discontinuità nell'intorno di un nucleo, visto che l'energia attrattiva diviene infinita per  $r_{iA} \rightarrow 0$  (si tratta di un punto di cuspid). Consideriamo adesso la probabilità di trovare due elettroni di spin  $s_1$  e  $s_2$  allo stesso tempo rispettivamente in un volumetto infinitesimo  $d\vec{r}_1$  e  $d\vec{r}_2$  con i rimanenti  $N - 1$  elettroni di spin e posizioni arbitrarie, che definiamo

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N \frac{(N-1)}{2} \int \dots \int |\phi_{HF}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (3.5)$$

Se le particelle fossero non interagenti e identiche, la probabilità di trovare un elettrone in una particolare punto dello spazio sarebbe indipendente dalla posizione del secondo elettrone. In tal caso, la densità di coppia dipende dall'intersezione delle due probabilità, normalizzata al fattore  $(N-1)/N$ , poiché le particelle sono identiche e indistinguibili:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{(N-1)}{N} \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2). \quad (3.6)$$

In tal caso esisterebbe una probabilità non nulla che i due elettroni siano sovrapposti. Tuttavia occorre ricordare che, nel modello di Hartree-Fock, gli elettroni devono essere espressi da una funzione d'onda antisimmetrica e devono interagire per repulsione elettrostatica. Gli elettroni non possono assumere, così, la stessa posizione né che abbiano lo stesso spin (per antisimmetria) né che abbiano spin antiparalleli (per repulsione

### CAPITOLO 3. DENSITÀ ELETTRONICA

elettrostatica). Il metodo del campo medio non permette di prevedere la repulsione elettrostatica, ma contempla il primo effetto dovuto ad antisimmetria.

Lo abbiamo già visto nelle closed shell, ma una dimostrazione più rigorosa si può proporre pensando alla densità di coppia  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  come l'elemento diagonale di una matrice, detta *matrice di densità ridotta* [8]  $\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2)$  per due elettroni che è definita come segue:

$$\gamma_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = N(N-1) \int \dots \int \phi_{HF}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \phi_{HF}^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (3.7)$$

Tale matrice, per scambio di posizioni di due elettroni:

$$\gamma_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = -\gamma_2^{HF}(\vec{x}_2, \vec{x}_1; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2). \quad (3.8)$$

Sostituendo alla parte sinistra e destra  $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$  - il che include anche il fatto che gli spin debbano essere identici - si ha che l'elemento diagonale:

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = -\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_1) \quad (3.9)$$

e quindi deve annullarsi la probabilità di trovare due particelle nella stessa posizione. Dal momento che non si è mai supposta nella funzione d'onda la carica del fermione, questa osservazione deve valere per tutti i fermioni, indipendentemente dalla loro carica. Pertanto, la funzione d'onda di Slater tiene conto del fatto che particelle fermioniche dello stesso spin non possano occupare la stessa posizione, effetto definito Correlazione di Fermi o di scambio. Nel caso di spin antiparallelo la repulsione elettrostatica è completamente ignorata. Quest'ultima, per due particelle (di qualunque spin) e occupanti la stessa posizione dà l'effetto di Correlazione di Coulomb. È ora chiaro che in

$$E_c[\phi_{HF}] = E_0 - E[\phi_{HF}] \quad (3.10)$$

$E_c[\phi_{HF}]$  deve contenere la correzione per la Correlazione di Coulomb.

#### 3.1.2 Densità di coppia di due particelle interagenti come in Hartree-Fock

Possiamo pensare di riscrivere la densità di coppia per la funzione di Hartree-Fock come una deviazione della densità di coppia di una funzione d'onda in cui gli elettroni siano completamente indipendenti l'uno dall'altro, secondo un *fattore di correlazione*  $f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ :

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2) [1 + f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)] \quad (3.11)$$

Il fattore si annulla se le particelle sono completamente scorrelate, non avendo nessuna interazione reciproca. Esso deve tenere conto anche della normalizzazione  $(N-1)/N$

### CAPITOLO 3. DENSITÀ ELETTRONICA

presente nella densità scorrelata. Riconducendoci al determinante di Slater, per correggere l'indipendenza occorre introdurre le correzioni di Fermi, di Coulomb e anche di autointerazione. Si noti che l'autointerazione, ovvero l'interazione elettrostatica di un elettrone con se stesso, non è presente nel Modello di Hartree-Fock dal momento che questo effetto è cancellato da due termini identici ma opposti in somma negli integrali di Coulomb e di Scambio. Se c'è un'interazione reciproca, allora, la probabilità che un elettrone di prova assuma coordinata  $\vec{x}_2$  deve dipendere dalla coordinata  $\vec{x}_1$  assunta da un'altra delle  $N - 1$  particelle. Definiamo perciò la probabilità condizionata:

$$\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} . \quad (3.12)$$

Essa si riduce a  $\rho(\vec{x}_2)$  in condizione di indipendenza delle due particelle. Integrandola

$$\int \Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) d\vec{x}_2 = N - 1 \quad (3.13)$$

poiché la probabilità di trovare un elettrone intorno all'elettrone in  $\vec{x}_1$  conta tutti i restanti  $N-1$  elettroni. La differenza tra la densità di probabilità correlata e scorrelata deve essere negativa, dal momento che l'effetto complessivo delle correzioni di Fermi e Coulomb è ridurre la densità elettronica nei dintorni dell'elettrone:

$$\frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) - \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} = \rho(\vec{x}_2) f(\vec{x}_1, \vec{x}_2) < 0 . \quad (3.14)$$

Definiamo

$$\rho(\vec{x}_2) f(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = h_{XC}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (3.15)$$

*buca di Correlazione-Scambio.* Essa contiene esattamente la carica di un elettrone, infatti, integrandola:

$$\int h_{XC}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} d\vec{x}_2 - \int \rho(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = (N - 1) - N = -1 \quad (3.16)$$

A questo punto, possiamo passare dalla descrizione dell'interazione elettronica dalla funzione d'onda alla nuova espressione corretta  $U'$  in funzione della densità di coppia:

$$\begin{aligned} U' &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \end{aligned} \quad (3.17)$$

Poiché il fattore di correlazione si annulla in assenza di interazioni reciproche, la prima parte deve corrispondere al potenziale di interazione di una densità elettronica di  $N$

### CAPITOLO 3. DENSITÀ ELETTRONICA

elettroni con se stessa (si noti che la carica non è presente perché adottiamo dall'inizio le unità atomiche). Da questa scrittura è evidente che, anche se gli  $N$  elettroni interagiscono elettrostaticamente tra loro, i diversi valori di densità  $\rho(\vec{r}_1)$  e  $\rho(\vec{r}_2)$  calcolati in punti dello spazio diversi sono scorrelati. Il primo termine, che conta anche l'autointerazione, è dunque l'Integrale di Coulomb  $J[\rho]$ ; il secondo è l'energia di interazione tra la densità elettronica e la buca di correlazione-scambio, ovvero di ognuno degli  $N - 1$  elettroni rispetto alla buca di correlazione scambio dell'elettrone rimanente. Vedremo, nella prossima sezione, che la somma dei termini di autointerazione dei due integrali (è in realtà una differenza dato che la buca dà segno negativo) permette di cancellare questo effetto. Si può pensare, allora, di separare la buca totale nei due effetti distinti della buca di Fermi, agente solo se i due fermioni hanno lo stesso spin e quella di Coulomb, valida per spin qualunque:

$$h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.18)$$

Osserviamo che le singole buche dipendono, oltre che dal fattore di correlazione - rispettivamente di scambio e di Coulomb - anche dalla densità in  $\vec{r}_2$ , dove è posto l'elettrone di prova. Non hanno, quindi, una forma necessariamente sferica.

#### 3.1.3 Buca di Fermi e Buca di Coulomb

Una caratteristica della buca di Fermi, come accade per la buca totale è che si integra a -1

$$\int h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (3.19)$$

da cui segue che, data la (3.18)

$$\int h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0. \quad (3.20)$$

Ciò accade perché l'integrale della probabilità condizionata di trovare una particella intorno a  $\vec{r}_1$  (di spin  $\sigma$ ) è il numero di elettroni con spin identici tranne quello considerato ( $N_\sigma - 1$ ). Inoltre, nelle vicinanze di un elettrone in  $\vec{r}_1$ :

$$\int h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1) d\vec{r}_2 = -\rho(\vec{r}_1). \quad (3.21)$$

Sostituendolo nella (3.2) l'autointerazione presente nell'Integrale di Coulomb si può cancellare. Osserviamo che, se nel caso della buca di Fermi la probabilità di trovare un elettrone vicino a  $\vec{r}_1$  per  $\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1$  assume valore finito ( $-\rho(\vec{r}_1)$ ), per la buca di Coulomb questa probabilità è indeterminata se gli spin sono antiparalleli. In aggiunta, essendo l'integrale nullo nello spazio, deve prevedere una zona in cui è positivo (lontano dall'elettrone di riferimento) e un'altra in cui è negativo (vicino all'elettrone) e dovrà presentare

### CAPITOLO 3. DENSITÀ ELETTRONICA

una condizione di cuspidate (discontinuità del gradiente della densità di probabilità). Nella figura che segue possiamo vedere la buca di Fermi e di Coulomb per una molecola di  $H_2$ . In questo caso i due spin sono antiparalleli. Come si può osservare, la buca di Fermi dipende dalla distanza dei due protoni, ma non dall'elettrone di riferimento; al contrario la posizione della buca di Coulomb dipende dalla posizione dell'elettrone di riferimento. L'effetto complessivo nella somma è rendere l'energia minore in prossimità del nucleo vicino al quale l'elettrone è posizionato. Per la distanza internucleare  $R_{H-H} = 2.6$ , per cui i due nuclei possono assumersi come buche indipendenti, si può vedere la cancellazione dei termini di autointerazione vicino al protone sinistro e la buca è quindi posizionata unicamente vicino al protone intorno a cui l'elettrone è posto.

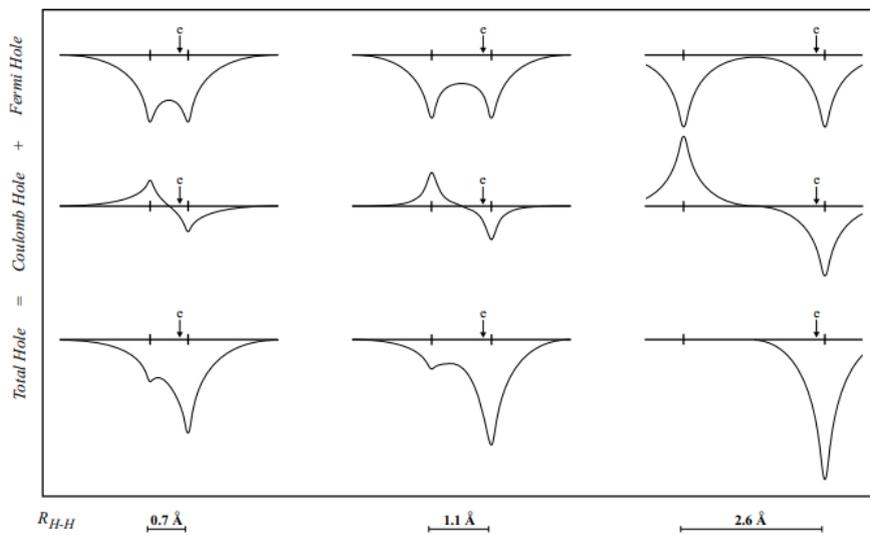


Figura 3.1: Buche di Fermi, Coulomb e buca complessiva per diverse distanze dell'elettrone di prova dal centro di una molecola di  $H_2$ . Tratta da [8].

# Capitolo 4

## Modello di Thomas-Fermi

Un primo tentativo di descrizione del funzionale di energia di un sistema a molti elettroni in termini della densità di probabilità risale al modello proposto indipendentemente da Thomas e Fermi nel 1927. Il modello si applica ai metalli considerati alla temperatura assoluta ( $T \rightarrow 0K$ ). La ragione di questa sostituzione è semplificare lo studio dell'equazione di Schrödinger a  $3N$  variabili in favore di equazioni - dipendenti dalla sola densità elettronica - a sole 3 variabili spaziali. A rigor di logica, questo scambio non sembra irragionevole, dal momento che la densità elettronica deriva dalla norma della funzione d'onda ad essa associata. Occorre però dimostrare che, come le osservabili e la densità elettronica dipendono unicamente dalla funzione d'onda, così, allo stesso modo, la funzione d'onda e le osservabili possono essere espresse univocamente in funzione della densità elettronica. Con i teoremi della Teoria del Funzionale di Densità (DFT) dimostreremo che ciò è possibile. Vedremo adesso la trattazione del modello di Thomas-Fermi, cercando di evidenziare i motivi per cui non è considerato un modello altrettanto accurato come quello di Kohn-Sham nella DFT.

### 4.1 Introduzione al modello a gas di elettroni in un metallo

Il reticolo di atomi di un metallo è visto, nel modello di Thomas-Fermi, come un insieme di elettroni di conduzione liberi di muoversi in esso come se le interazioni reciproche e con gli ioni fossero trascurabili rispetto all'energia totale del sistema. Questo è esattamente il caso in cui si applica, in elettromagnetismo, il modello di Drude (1900) che ricava le espressioni classiche delle correnti di elettroni in un metallo.

Queste leggi, precedenti alla formulazione dell'Equazione di Schrödinger (1926), tuttavia, non permettono di indagare a fondo sulle energie del sistema elettronico, né, tantomeno, degli elettroni singoli. Inoltre, presentano alcune discordanze con i dati sperimentali,

specialmente quando le grandezze osservate vengono fatte variare con la temperatura, la cui interpretazione, come è noto, è statistica.

Nel 1927, stesso anno del modello di Thomas-Fermi, Sommerfeld, con lo stesso proposito di Drude di interpretare microscopicamente le correnti, rivede il modello di Drude applicando la meccanica statistica, in particolare la distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (4.1)$$

$f(E)$  dà il numero di particelle fermioniche che occupano il livello di energia  $E$ .  $\mu$  è il potenziale chimico,  $k_B = 8.6167 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura in Kelvin del sistema di particelle.

Nel limite di  $T \rightarrow 0K$  la distribuzione di Fermi-Dirac si riduce alla funzione a gradino di Heaviside:

$$f(E, T \rightarrow 0K) = \begin{cases} 1 & E < \mu \\ 0 & E > \mu \end{cases} \quad (4.2)$$

Le particelle si dispongono occupando doppiamente ciascun livello di energia, in conseguenza del Principio di Esclusione di Pauli, fino ad un'energia massima detta Energia di Fermi, che coincide con il potenziale chimico  $E_F = \mu$ . L'Energia di Fermi vale:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{\frac{3}{2}} \quad (4.3)$$

con  $m$  massa dell'elettrone,  $\rho$  densità elettronica,  $\hbar$  costante di Plank ridotta. Vedremo nei prossimi paragrafi come può essere calcolata l'energia di Fermi, dal momento che richiede proprio il modello di Thomas-Fermi. Sommerfeld riesce a dimostrare che la velocità di deriva che provoca la corrente non è dovuta all'urto con gli ioni del reticolo metallico ma è legata alla velocità degli elettroni (di conduzione) che occupano il livello di Fermi.

## 4.2 Il modello di Thomas-Fermi

Le ipotesi del modello di Thomas-Fermi applicato ad un sistema atomico sono di considerare un numero molto grande di elettroni liberi - è applicabile la statistica di Fermi-Dirac - e non reciprocamente interagenti. Ciò equivale a domandare che le variazioni spaziali del potenziale agente su ogni elettrone sia trascurabile o, equivalentemente, che la lunghezza d'onda di De Broglie del sistema di elettroni  $\lambda \rightarrow 0$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.4)$$

con  $h = 6.63 \times 10^{27} \text{ erg} \cdot \text{s}$  costante di Planck e  $p$  quantità di moto del sistema. Tale ipotesi è nota come limite semiclassico della meccanica quantistica (Appendice [19]).

## CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

Ci accorgiamo che sono implicite delle approssimazioni, prima tra tutte applicare la distribuzione di Fermi-Dirac su un sistema atomico che può avere al massimo una centinaia di elettroni, tenuto conto che essa è ricavabile solo in questa condizione. Supposto il potenziale esterno uniforme, l'insieme di  $N$  particelle può essere descritto dall'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo con potenziale costante, incluso in  $E$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (4.5)$$

Imponendo le condizioni di continuità e l'annullamento della funzione d'onda ai confini del metallo, assunto come scatola rettangolare di dimensioni  $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$  (vedere [18] pagg. 315-322 per l'intera dimostrazione), si può ricavare l'autofunzione totale del sistema. La funzione d'onda è ottenuta come intersezione delle tre autofunzioni spaziali del problema unidimensionale applicato in ognuna delle tre dimensioni. In seguito essa è normalizzata opportunamente.

$$\phi_{\vec{n}} = \left(\frac{8}{l_x l_y l_z}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi n_x x}{l_x}\right) \sin\left(\frac{\pi n_y y}{l_y}\right) \sin\left(\frac{\pi n_z z}{l_z}\right) \quad (4.6)$$

di autovalore di energia  $E_{\vec{n}}$ :

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2}\right). \quad (4.7)$$

In questo modo, l'autofunzione dipende dalla tripla  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$  di numeri naturali e dalla massa  $m$  del singolo elettrone. Essendo questo il caso a potenziale uniforme, l'energia coincide con l'energia cinetica del sistema. Le autofunzioni sono tra loro tutte ortonormali e formano un set completo. Come si può osservare dalla forma dell'autovalore di energia, esiste più di una tripla  $(n_x, n_y, n_z)$  compatibile con essa.

Ognuno degli autovalori di energia è quindi degenero in  $\vec{n}$  e, fissato questo, doppiamente degenero nello spin, dal momento che possono coesistere due particelle di spin opposto per il principio di Esclusione di Pauli (in forma debole).

Mettendoci nel caso più semplice di scatola cubica di lato  $L$ , gli autovalori della precedente equazione di Schrödinger si riducono a:

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL^2} \quad (4.8)$$

dove indichiamo con  $n$  la norma del vettore  $\vec{n}$ :

$$n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (4.9)$$

## CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

Supponiamo ora di voler conoscere il numero di stati (o triple) associati ad un dato valore di energia, ciascuno doppiamente occupato. Una volta noto il numero di stati associati all'energia  $E_{\vec{n}}$  e il numero di particelle per ogni stato - dato dalla distribuzione di Fermi-Dirac  $f(E, T)$  - è possibile ricavare il numero di particelle complessive entro un certo range di energie. Poiché, tuttavia, ci interessa studiare il metallo alla temperatura dello zero assoluto,  $f(E) = 1$  e il numero di stati a energia fissata coincide anche con il numero di particelle per quell'energia.

Il numero di stati associati all'autovalore di energia  $E_{\vec{n}}$ , può essere ottenuto costruendo lo spazio delle triple  $(n_x, n_y, n_z)$  legate ai diversi autovalori di energia possibili del problema. Se la sfera di raggio 1 in questo spazio contiene due particelle, allora la sfera di raggio  $n$  contiene tutti gli stati doppiamente degeneri di energia inferiore a  $E_{\vec{n}}$ . Tuttavia, occorre eliminare i numeri negativi dalla tripla riducendo la sfera al solo ottante delle triple positive. Il numero di particelle di energia inferiore a  $E_{\vec{n}}$  è perciò:

$$N = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{1}{3} \pi n^3. \quad (4.10)$$

Poiché  $n$  dipende dall'energia  $E_{\vec{n}}$ , possiamo ricavarlo nella (4.10) e sostituirlo

$$n = \frac{\sqrt{2m E_{\vec{n}}}}{\hbar \pi} L \quad (4.11)$$

da cui:

$$N = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_{\vec{n}}}{\hbar^2} \right)^{3/2} L^3 \quad (4.12)$$

con  $L^3 = V$  volume del metallo considerato. Differenziando  $N$  in funzione dell'energia ora trattata come funzione continua (si passa da  $E_{\vec{n}} \rightarrow E$ ), possiamo trovare la densità di stati  $N$  in funzione dell'energia  $D(E)$ :

$$dN = D(E)dE = \frac{3}{2} \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V (E)^{1/2} dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2} dE \quad (4.13)$$

da cui:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2}. \quad (4.14)$$

A questo punto, una volta definita la densità di particelle in energia, è possibile anche definire il numero di stati compresi tra due energie  $E_1$  e  $E_2$ :

$$N(E_1 \leq E \leq E_2) = \int_{E_1}^{E_2} D(E)dE. \quad (4.15)$$

### 4.2.1 Energia di Fermi

Per  $T \rightarrow 0K$  l'energia cinetica ammette un valore massimo finito, detto *Energia di Fermi*, entro cui gli elettroni si dispongono. Ricaviamo adesso il numero totale di particelle di energia inferiore all'energia di Fermi  $E_F$ :

$$N = \int_0^{E_F} f(E)D(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V \int_0^{E_F} E^{1/2}dE = \frac{1}{3\pi^2} V \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (4.16)$$

Dividendo a sinistra e a destra per il volume del metallo, possiamo ricavare la densità di elettroni  $\rho = N/V$ , mediante cui possiamo esplicitare l'energia di Fermi:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (4.17)$$

da cui  $E_F$ :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2\rho)^{2/3}. \quad (4.18)$$

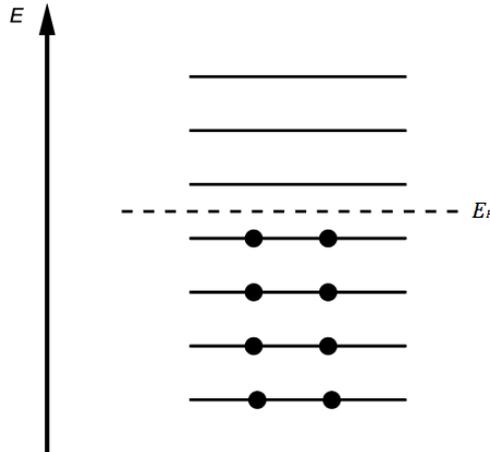


Figura 4.1: Distribuzione degli elettroni in accordo con la statistica di Fermi-Dirac alla temperatura dello zero assoluto sotto l'energia di Fermi. Tratta da [7]

### 4.2.2 Equazione di Thomas-Fermi

Così anche la densità di numero elettronico  $D(E)$  può non essere uniforme nello spazio, come in Fermi-Dirac, in quanto determinata da tale potenziale. Si può quindi pensare di perturbarla, passando da  $\rho$  a una  $\rho(r)$ , facendola dipendere spazialmente dal potenziale

## CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

mediante le equazioni dell'elettrostatica. Teniamo adesso conto del fatto che in un atomo gli elettroni in realtà non sono liberi come finora assunti, ma legati ai nuclei degli atomi a cui appartengono e possono interagire tra loro. È perciò necessario modificare la prima ipotesi del gas di elettroni in cui l'energia è solo cinetica (con al più un potenziale uniforme), considerando le variazioni spaziali del potenziale.

In particolare, si può impostare l'equazione di Poisson per la densità di carica elettronica, tale che  $n(r) = -e\rho(r)$  che dipende dalla densità di stati ( $e$ , in questo caso, di elettroni) totale:

$$\nabla^2\varphi(r) = -4\pi n(r) \quad (4.19)$$

che, risolta, permetterebbe di ridefinire sia l'energia cinetica sia quella potenziale di singolo elettrone in termini della densità di numero elettronico.

Partiamo osservando che l'energia totale (nel limite semiclassico) di un elettrone nella buca di potenziale atomica è descritta da:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad (4.20)$$

con  $p$  quantità di moto e  $U(r)$  potenziale totale agente in  $r$ , descrivibile da un potenziale  $\varphi(r)$ , complessivamente attrattivo, applicato sull'elettrone secondo:

$$U(r) = -e\varphi(r) \quad (4.21)$$

con  $e = 4.803 \times 10^{-10}$  *statC* valore assoluto della carica dell'elettrone.

L'energia deve soddisfare la seguente condizione:

$$\frac{p^2}{2m} - e\varphi(r) < -e\varphi(R) \quad (4.22)$$

che permette ad ogni elettrone di rimanere confinato nell'atomo.

L'energia cinetica massima che l'elettrone può perciò avere a distanza  $r$  dal nucleo atomico è:

$$\frac{p_{max}^2}{2m} = e[\varphi(r) - \varphi(R)] \quad (4.23)$$

A tale distanza, in un dato volume  $\Delta V$ , gli elettroni possono avere, perciò, energie e momenti inferiori (al più uguali) al loro valore massimo, ove il momento massimo  $p_{max}$  corrisponde al momento di Fermi  $p_F(r)$ . Nello spazio delle fasi, allora, il volume occupato da tali elettroni deve essere:

$$\Delta V_f = V_p \Delta V \quad (4.24)$$

## CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

con  $V_p$  volume nello spazio dei momenti

$$V_p = \frac{4\pi}{3} p_F^3(r) \quad (4.25)$$

e  $\Delta V$  volume nello spazio delle configurazioni.

Il numero di elettroni nello spazio delle fasi entro il momento di Fermi spazialmente dipendente è, tenendo conto della doppia degenerazione di spin:

$$\Delta N_f = \frac{2V_p \Delta V}{(2\pi\hbar)^3} = 2 \frac{4\pi}{3(2\pi\hbar)^3} p_F^3(r) \Delta V = \frac{\Delta V}{3\pi^2 \hbar^3} p_F^3. \quad (4.26)$$

La densità elettronica  $\rho(r)$  è la densità nello spazio delle configurazioni:

$$\rho(r) = \frac{\Delta N_f}{\Delta V} = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} p_F^3. \quad (4.27)$$

Entro il raggio  $R$ , quindi, la densità elettronica vale:

$$\rho(r) = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2me}{\hbar^2}\right)^{3/2} [\varphi(r) - \varphi(R)]^{3/2} & r < R \\ 0 & r \geq R \end{cases} \quad (4.28)$$

mentre si annulla fuori dall'atomo. Possiamo ora applicare l'equazione di Poisson per il potenziale  $\varphi(r)$ , sostituendo la carica elettronica  $n(r)$  nella (4.19)

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)] = 4\pi e \rho(r) \quad (4.29)$$

dove abbiamo esplicitato l'operatore di Laplace  $\nabla^2$  in coordinate sferiche per sfruttare la simmetria sferica del problema.

Per la funzione generica  $f$  si scrive:

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [rf] + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \quad (4.30)$$

Visto che il potenziale non dipende dalle coordinate angolari -  $\phi$  polare e  $\theta$  azimutale - si ricava la (4.29). Sostituendo nell'equazione di Poisson (4.28) la (4.29), ricaviamo l'equazione di Thomas-Fermi:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)] = \frac{4\pi e}{3\pi^2} \left(\frac{2me}{\hbar^2}\right)^{3/2} [\varphi(r) - \varphi(R)]^{3/2} & r < R \\ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)] = 0 & r \geq R \end{cases} \quad (4.31)$$

Pur non conoscendo l'espressione della densità elettronica, possiamo proporre due approssimazioni rispettivamente vicino al nucleo

$$\lim_{r \rightarrow 0} r\varphi(r) = eZ \quad (4.32)$$

con  $Z$  carica del nucleo, e per  $r \geq R$ :

$$\lim_{r \rightarrow R^+} r\varphi(r) = ez \quad (4.33)$$

dove  $z$  è la carica totale protonica schermata dagli  $N$  elettroni,  $z = Z - N$  dal momento che sono supposti tutti confinati entro il raggio atomico:

$$\int \rho(r) dV = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R \rho(r)r^2 dr = 4\pi \int_0^R \rho(r)r^2 dr = N \quad (4.34)$$

Come si può osservare dalla forma dell'equazione (4.28), dato che la densità elettronica si annulla in  $R$ , occorre richiedere che  $\rho(r)$  non abbia discontinuità in  $R$ , affinché anche il potenziale sia definibile in  $R$  e con derivata prima (campo di forza) continua. Le condizioni al contorno dell'Equazione di Poisson divengono pertanto:

$$\varphi(R) = \frac{ze}{R} \quad (4.35)$$

$$\left. \frac{d\varphi(r)}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{ze}{R^2}. \quad (4.36)$$

### 4.2.3 Equazione universale di Thomas-Fermi

Risolviamo la (4.31) entro il raggio atomico - di cui riportiamo l'espressione - in forma più compatta:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)] = \frac{4e}{3\pi\hbar^3} [2me(\varphi(r) - \varphi(R))]^{3/2}. \quad (4.37)$$

Semplifichiamo lo studio di questa equazione introducendo le seguenti variabili:

$$\phi(r) = \frac{r}{Ze} (\varphi(r) - \varphi(R)) \quad (4.38)$$

$$x = r/a \quad (4.39)$$

con

$$a = \left( \frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (4.40)$$

grandezza costante per l'atomo e multipla del raggio di Bohr  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ .

Sostituendo nell'Equazione di Thomas-Fermi, possiamo dimostrare di trovare l'equazione universale, così detta in quanto indipendente da costanti fisiche come  $\hbar$ ,  $e$ ,  $m$  o da costanti del problema come il numero atomico  $Z$ :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{\phi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}} \quad (4.41)$$

CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

con condizioni al contorno in  $R$ :

$$\phi(X) = 0 \quad (4.42)$$

$$\phi'(X) = -\frac{z}{Z} \frac{1}{X} \quad (4.43)$$

e dove

$$X = R/a. \quad (4.44)$$

Dimostrazione:

Per trovare l'equazione universale, sostituiamo le due funzioni introdotte nella parte sinistra e destra dell'Equazione di Thomas-Fermi, che danno rispettivamente:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)] = \frac{1}{a^2} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} \left[ \frac{Ze}{a} \phi(x) + x\varphi(R) \right] = \frac{Ze}{a^3 x} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} \quad (4.45)$$

e

$$\frac{4e}{3\pi\hbar^3} [2me(\varphi(r) - \varphi(R))]^{3/2} = \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \left[ 2me \frac{Ze\phi(x)}{ax} \right]^{3/2}. \quad (4.46)$$

Uguagliando le due parti:

$$\frac{Ze}{a^3 x} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \left[ 2me^2 Z \frac{\phi(x)}{ax} \right]^{3/2} \quad (4.47)$$

che semplificato:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{a^{3/2}}{x^{1/2}} \frac{4e^3 Z^{1/2}}{3\pi\hbar^3} (2m)^{3/2} [\phi(x)]^{3/2} \quad (4.48)$$

$$= \left( \frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/2} \left( \frac{\hbar^2}{me^2} \right)^{3/2} \frac{4e^3 Z^{1/2}}{3\pi\hbar^3} (2m)^{3/2} \frac{[\phi(x)]^{3/2}}{x^{1/2}} \quad (4.49)$$

$$= \frac{[\phi(x)]^{3/2}}{x^{1/2}}. \quad (4.50)$$

Controlliamo adesso le condizioni al contorno. In  $r \rightarrow R$ , che diviene  $x \rightarrow X = R/a$ :

$$\phi(X) = \frac{Xa}{Ze} (\varphi(X) - \varphi(R)) = 0. \quad (4.51)$$

Sapendo inoltre che

$$\phi(x) = \frac{xa}{Ze} (\varphi(x) - \varphi(X)) \quad (4.52)$$

## CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

possiamo sostituirlo nella seconda condizione:

$$\phi'(X) = \frac{a}{Ze} (\varphi(x) - \varphi(X))|_X + \frac{Xa}{Ze} \varphi'(X) = \frac{Xa}{Ze} \varphi'(X) = -\frac{Xa}{Ze} \frac{ze}{X^2a} = -\frac{z}{Z} \frac{1}{X} \quad (4.53)$$

L'equazione universale non può essere risolta analiticamente, ma numericamente sotto forma di Problema di Cauchy a due condizioni iniziali per  $r \rightarrow 0$ , essendo un'equazione di secondo grado:

$$\begin{cases} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{\phi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}} \\ \phi(0) = 1 \\ \phi'(0) = \alpha \end{cases} \quad (4.54)$$

con  $\alpha < 0$ . La seconda condizione viene impostata supponendo che il potenziale decresca nell'intorno del nucleo. La prima condizione può essere invece ottenuta sostituendo  $x = 0$  nella definizione della funzione  $\phi$  data precedentemente. Il problema di Cauchy, in assenza di condizioni al contorno, dà una famiglia di soluzioni che differiscono per le tangenti  $\alpha$  in  $x = 0$ .

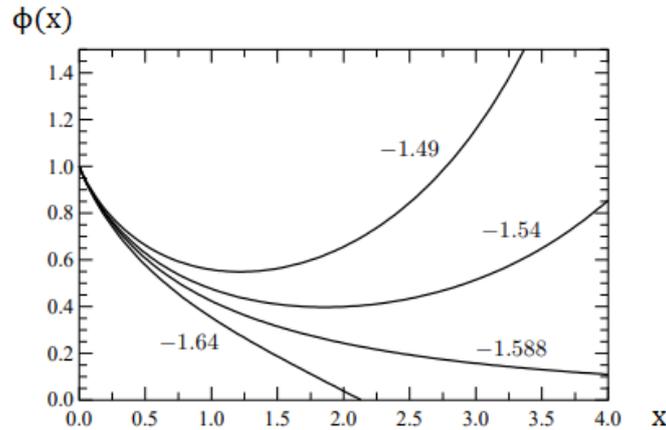


Figura 4.2: Quattro soluzioni a tangente per  $x = 0$  diversa del problema di Cauchy associato all'equazione universale di Thomas-Fermi. Sono riportati in ascissa i valori assunti dalla variabile  $x$  e in ordinata i valori assunti da  $\phi(x)$ . Tratta da [13]

La soluzione con  $\alpha = -1.64$  prevede che l'atomo abbia raggio finito e, quindi, anche la densità elettronica si deve annullare sulla superficie a distanza  $xa$  dal nucleo (è il caso degli ioni positivi); per  $\alpha = -1.54$ , oppure, per  $\alpha = -1.49$ , il potenziale è infinito a distanze grandi il che è compatibile solo con gli atomi sottoposti a pressione; dunque, possiamo accettare solo la soluzione generale per cui  $\alpha = -1.588$ , compatibile con un

atomo neutro. Per capire quale sia la carica associata a queste soluzioni a differente tangente, possiamo inizialmente ricavare  $N$  in funzione del potenziale e poi sostituire l'equazione universale nella sua espressione. In questo modo, integrandola negli estremi in cui la soluzione è definita, si ricava un'equazione che dà il segno alla carica di schermo  $Z - N$ . A titolo di esempio, per la curva  $\alpha = -1.64$ , definita con  $X$  l'ascissa a cui la funzione si annulla:

$$N = 4\pi \int_0^R \rho(r)r^2 dr = Z \int_0^X \phi^{3/2}(x)x^{1/2} dx \quad (4.55)$$

Sostituendo l'equazione universale ricaviamo:

$$\begin{aligned} N &= Z \int_0^X x dx \phi''(x) = Z [x\phi'(x) - \phi(x)]_0^X = Z [X\phi'(X) - \phi(X) + \phi(0)] \\ &= Z [X\phi'(X) + 1] \end{aligned} \quad (4.56)$$

da cui:

$$\frac{N - Z}{Z} = X\phi'(X) < 0 \quad (4.57)$$

per  $\alpha = -1.64$ .

Allo stesso modo, per la soluzione generale, sostituendo  $X \rightarrow \infty$ , si ricava  $N - Z = 0$ , che corrisponde alla condizione di atomo neutro con raggio atomico previsto infinito. Nel limite asintotico, la soluzione generale è approssimabile con la funzione  $144/x^3$ , che soddisfa l'equazione universale, tranne che in  $x \rightarrow 0$ , dove ha una singolarità anziché assumere il valore 1. Questa approssimazione è dovuta a Sommerfeld. Tuttavia, per valori atomici già grandi, ad esempio per  $x = r/a = 100$ , tipici degli atomi più pesanti, questa funzione approssimante differisce dalla soluzione generale del 40%, per cui non è utilizzabile nella pratica. L'errore di approssimazione peggiora se il numero di elettroni è piccolo.

#### 4.2.4 Energia dello stato fondamentale del sistema a molti elettroni

Esprimiamo adesso l'energia totale del sistema a molti elettroni in funzione della densità elettronica

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] \quad (4.58)$$

in cui  $T$  è l'energia cinetica totale,  $V$  è il potenziale totale attrattivo nucleo-elettroni,  $U$  è il potenziale totale repulsivo tra elettroni. Per ottenere l'energia dello stato fondamentale, si minimizzerà la (4.58) applicando il principio variazionale. Definiamo, innanzitutto, la densità volumica di energia cinetica, da integrare successivamente nel volume.

## CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

Tenuto conto che il numero di elettroni presenti in un intervallo di momento compreso tra  $p$  e  $p + \Delta p$  deve essere dato da:

$$F(r)\Delta p = \begin{cases} \frac{4\pi p^2 dp}{\frac{4\pi}{3} p_F^3(r)} & p \leq p_F \\ 0 & p > p_F \end{cases} \quad (4.59)$$

segue che:

$$t = \rho(r)\bar{T}(r) = \rho(r) \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} F(r)\Delta p = \frac{p_F^3(r)}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \frac{4\pi p^2 dp}{\frac{4\pi}{3} p_F^3(r)} \quad (4.60)$$

$$= \frac{1}{2m\hbar^3\pi^2} \int_0^{p_F(r)} p^4 dp = \frac{1}{10m\hbar^3\pi^2} p_F^5. \quad (4.61)$$

Sapendo che vale la (4.27), possiamo sostituirlo in vece della quantità di moto di Fermi:

$$t = \frac{1}{10m\hbar^3\pi^2} (3\pi^2 \hbar^3 \rho(\vec{r}))^{5/3} = \frac{3^{5/3} \hbar^2 \pi^{4/3}}{10m} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (4.62)$$

Integriamo adesso nel volume per trovare l'energia cinetica totale del sistema multielettronico:

$$T = \frac{3^{5/3} \hbar^2 \pi^{4/3}}{10m} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3}. \quad (4.63)$$

Definiamo per semplificare l'espressione il coefficiente

$$\frac{3^{5/3} \hbar^2 \pi^{4/3}}{10m} = \kappa \quad (4.64)$$

Troviamo ora le espressioni dei potenziali:

$$V(r) = -Ze^2 \int \frac{d^3\vec{r}'}{r} \rho(\vec{r}') \quad (4.65)$$

$$U(r) = \frac{1}{2} e^2 \int \int d^3\vec{r}' d^3\vec{r}'' \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} \quad (4.66)$$

L'energia totale dovrà perciò essere:

$$E = \int d^3\vec{r} \left[ \kappa \rho(\vec{r})^{5/3} - \frac{Ze^2}{r} \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} e^2 \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} \right] = \int d^3\vec{r} \eta(\vec{r}) \quad (4.67)$$

con  $\eta(\vec{r})$  una funzione utilizzata per compattare l'argomento dell'integrale esterno.

Chiaramente ancora la densità elettronica non è quella dello stato fondamentale dato che il funzionale di energia non è stato minimizzato. La minimizzazione deve essere vincolata tenendo conto che l'atomo deve essere neutro:

$$\int d^3\vec{r}\rho(\vec{r}) = Z \quad (4.68)$$

Occorre, quindi, impostare una minimizzazione vincolata con moltiplicatore di Lagrange  $\lambda$  del tipo:

$$\delta \int d^3\vec{r}[\eta(\vec{r}) + \lambda\rho(\vec{r})] = 0. \quad (4.69)$$

Sostituendo l'espressione di  $\eta(\vec{r})$  e derivando nell'integrale:

$$\int d^3\vec{r}\delta\rho(\vec{r}) \left[ \frac{5}{3}k\rho(\vec{r})^{2/3} - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \lambda \right] = 0 \quad (4.70)$$

Si può notare che l'applicazione del differenziale al secondo potenziale porta a due termini identici, per cui  $\frac{1}{2}$  viene cancellato da 2. Data la simmetria della densità elettronica, possiamo dimostrare di poter sviluppare il secondo potenziale espandendolo nelle armoniche sferiche:

$$\int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \rho(r') + 4\pi \int_r^\infty dr' r' \rho(r') \quad (4.71)$$

Dimostrazione:

Innanzitutto, sviluppiamo il modulo al denominatore:

$$|\vec{r}' - \vec{r}| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta} \quad (4.72)$$

con l'angolo  $\theta$  compreso tra i due vettori  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  e con  $r$  e  $r'$  i rispettivi moduli. Come si può vedere dalla relazione che intendiamo dimostrare occorre spezzare l'integrale iniziale in somme su domini radiali in  $r'$  complementari. Fissando nell'integrazione il più grande e il più piccolo tra i moduli dei due vettori, confronto che viene valutato nell'integrale ogni volta che variano i loro rispettivi valori, è possibile vedere il reciproco della radice come la funzione generatrice di un polinomio di Legendre  $P_l(\cos \theta)$ :

$$r_{>} = \max(r, r') \quad (4.73)$$

$$r_{<} = \min(r, r') \quad (4.74)$$

CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

In questo caso  $r$  viene fatto variare nell'integrale esterno,  $r'$  in quello interno. Abbiamo perciò:

$$\frac{1}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}} = \frac{1}{r > \sqrt{1 + \left(\frac{r <}{r >}\right)^2 - 2\left(\frac{r <}{r >}\right) \cos \theta}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r <^l}{r >^{l+1}} P_l(\cos \theta) \quad (4.75)$$

Sostituiamo questa espressione nel potenziale che stiamo studiando, ed esplicitiamo gli integrali nelle coordinate radiali e angolari. Definiamo l'angolo infinitesimo  $d\Omega'$ :

$$\int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \int_0^{\infty} r'^2 dr' \int d\Omega' \rho(\vec{r}') \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r <^l}{r >^{l+1}} P_l(\cos \theta) \quad (4.76)$$

Separiamo ora l'integrale radiale in una somma da 0 a  $r$  e una somma da  $r$  a  $\infty$ . Nel primo integrale  $r$  è il valore massimo tra  $r$  e  $r'$ , nel secondo  $r'$  è maggiore di  $r$  (che è l'estremo inferiore di integrazione):

$$\int_0^{\infty} r'^2 dr' \int d\Omega' \rho(\vec{r}') \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r <^l}{r >^{l+1}} P_l(\cos \theta) \quad (4.77)$$

$$\int_0^r r'^2 dr' \int d\Omega' \rho(\vec{r}') \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r'^l P_l(\cos \theta)}{r^{l+1}} + \int_r^{\infty} r'^2 dr' \int d\Omega' \rho(\vec{r}') \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l P_l(\cos \theta)}{r'^{l+1}} \quad (4.78)$$

Integriamo nell'angolo e sostituiamo a  $P_0(x) = 1$ :

$$\int d\Omega' P_l(\cos \theta) = \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi P_l(\cos \theta) = 2\pi \int_{-1}^1 dx P_l(x) P_0(x) = 4\pi \delta_{l,0} \quad (4.79)$$

dove abbiamo applicato la proprietà di ortogonalità dei polinomi di Legendre:

$$\int_{-1}^1 P_i(x) P_j(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{i,j}. \quad (4.80)$$

Sostituendo, otteniamo l'espressione che dovevamo dimostrare:

$$\int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^r r'^2 dr' \rho(\vec{r}') \frac{r'^l}{r^{l+1}} 4\pi \delta_{l,0} + \sum_{l=0}^{\infty} \int_r^{\infty} r'^2 dr' \rho(\vec{r}') \frac{r^l}{r'^{l+1}} 4\pi \delta_{l,0} = \quad (4.81)$$

$$\frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \rho(\vec{r}') + 4\pi \int_r^{\infty} dr' r' \rho(\vec{r}'). \quad (4.82)$$

Possiamo sostituire questa espressione nell'argomento dell'integrale, che deve essere nullo:

$$\frac{5}{3}k\rho(\vec{r})^{2/3} - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \left( \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \rho(\vec{r}') + 4\pi \int_r^\infty dr' r' \rho(\vec{r}') \right) + \lambda = 0 \quad (4.83)$$

Derivando l'argomento rispetto a  $r$  possiamo eliminare la dipendenza dal moltiplicatore di Lagrange

$$\frac{10}{9}k\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} + \frac{Ze^2}{r^2} - \frac{4\pi e^2}{r^2} \int_0^r dr' r'^2 \rho(\vec{r}') = 0 \quad (4.84)$$

Le derivate dei due integrali si possono cancellare l'una con l'altra. Moltiplicando prima per  $r^2$  e differenziando nuovamente in  $r$  si può eliminare anche l'ultimo integrale:

$$\frac{10}{9}k \frac{d}{dr} \left( r^2 \rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right) = 4\pi e^2 r^2 \rho(\vec{r}) \quad (4.85)$$

Il risultato dell'applicazione del principio variazionale ci porta, come adesso dimostriamo, all'equazione di Thomas-Fermi in  $r\rho(\vec{r})$  a meno di una costante moltiplicativa. Ciò è più evidente riscrivendo in un'altra forma l'operatore di Laplace:

$$\frac{d^2}{dr^2} \left( r\rho(\vec{r})^{2/3} \right) = \left( \frac{12}{5k} \pi e^2 \right) \frac{\left( r\rho(\vec{r})^{2/3} \right)^{3/2}}{\sqrt{r}} \quad (4.86)$$

---

Dimostrazione:

Sviluppiamo la derivata più esterna a sinistra della (4.85), portando il coefficiente dall'altra parte dell'equazione:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left( r^2 \rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right) &= 2r\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} - \frac{1}{3} r^2 \rho(\vec{r})^{-4/3} \left( \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right)^2 + r^2 \rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d^2\rho(\vec{r})}{dr^2} = \\ &= \frac{36}{10k} \pi e^2 r^2 \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.87)$$

Considerando adesso che l'equazione di Thomas-Fermi in funzione della densità elettronica può essere scritta come:

$$\frac{d^2}{dr^2} (r\rho(\vec{r})^{2/3}) = \frac{r\rho(\vec{r})^{2/3}}{\sqrt{r}}. \quad (4.88)$$

CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

Sviluppiamo anche la parte sinistra della (4.88), per vedere se coincide con la parte sinistra della (4.85) appena trovata:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2}{dr^2} \left( r\rho(\vec{r})^{2/3} \right) &= \frac{d}{dr} \left( \frac{d}{dr} \left( r\rho(\vec{r})^{2/3} \right) \right) = \frac{d}{dr} \left( \rho(\vec{r})^{2/3} + \frac{2}{3}r\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right) = \\
 &= \frac{2}{3}\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} + \frac{2}{3}\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} - \frac{2}{9}r\rho(\vec{r})^{-4/3} \left( \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right)^2 + \frac{2}{3}r\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d^2\rho(\vec{r})}{dr^2} = \\
 &= \frac{4}{3}\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} - \frac{2}{9}r\rho(\vec{r})^{-4/3} \left( \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right)^2 + \frac{2}{3}r\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d^2\rho(\vec{r})}{dr^2} = \\
 &= \frac{2}{3} \left( 2\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} - \frac{1}{3}r\rho(\vec{r})^{-4/3} \left( \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right)^2 + r\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d^2\rho(\vec{r})}{dr^2} \right). \quad (4.89)
 \end{aligned}$$

Confrontando i due termini vediamo che

$$\frac{d}{dr} \left( r^2\rho(\vec{r})^{-1/3} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right) = \frac{36}{10k} \pi e^2 r^2 \rho(\vec{r}) = \frac{3}{2} r \frac{d^2}{dr^2} \left( r\rho(\vec{r})^{2/3} \right) \quad (4.90)$$

da cui concludiamo che la (4.85) si trova nella forma dell'Equazione di Thomas-Fermi a meno di una costante moltiplicativa, indicata tra parentesi:

$$\frac{d^2}{dr^2} \left( r\rho(\vec{r})^{2/3} \right) = \left( \frac{12}{5k} \pi e^2 \right) r\rho(\vec{r}) = \left( \frac{12}{5k} \pi e^2 \right) \frac{\left( r\rho(\vec{r})^{2/3} \right)^{3/2}}{\sqrt{r}} \quad (4.91)$$

Osserviamo, dunque, che la minimizzazione dell'energia per cercare lo stato fondamentale porta la  $r\rho(\vec{r})^{2/3}$  a soddisfare un'Equazione di Thomas-Fermi a meno di un fattore moltiplicativo.

Poiché abbiamo già risolto l'Equazione universale per  $\phi(x)$  e visto per un atomo neutro che  $\phi'(0) = -1.588$ , possiamo ricondurre lo studio dell'energia dello stato fondamentale a tale funzione. Per essa conosciamo le soluzioni numeriche nel dominio  $x$ . In questo modo, possiamo ricondurre lo studio del minimo del funzionale dell'energia ad un problema di cui è già nota un'espressione analitica e i valori negli estremi del dominio. Ricordando che per l'equazione di Poisson (4.29):

$$\nabla^2 \varphi(r) = 4\pi e \rho(r) \quad (4.92)$$

dove nel raggio atomico - in questo caso infinito - vale la (4.28), che riportiamo con le modifiche opportune:

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2me}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varphi(r)^{3/2}. \quad (4.93)$$

Sostituendo la (4.93) nella (4.92):

$$\nabla^2\varphi(r) = \frac{4e}{3\pi} \left( \frac{2me}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varphi(r)^{3/2}. \quad (4.94)$$

Possiamo, perciò, riprendere le equazioni delle componenti dell'energia totale (4.63), (4.65), (4.66) riscrivendole in funzione del potenziale anziché della densità elettronica:

$$T = \frac{3}{20\pi} \int d^3\vec{r} \varphi(r) \nabla^2\varphi(r) \quad (4.95)$$

$$V = -\frac{Ze}{4\pi} \int d^3\vec{r} \frac{\nabla^2\varphi(r)}{r} \quad (4.96)$$

$$U = \frac{1}{32\pi^2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\nabla^2\varphi(r) \nabla^2\varphi(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (4.97)$$

Sostituiamo l'espressione del potenziale  $\phi(r)$ , sapendo che  $\varphi(r)$  si deve annullare a distanze infinite dal nucleo  $\varphi(R) \rightarrow 0$  con  $R \rightarrow \infty$ , dove si trova la frontiera dell'atomo neutro  $\varphi(r) = \phi(r) \frac{Ze}{r}$  da cui segue:

$$\nabla^2\varphi(r) = \frac{Ze}{r} \phi''(r) \quad (4.98)$$

Mettiamo queste due equazioni nelle componenti dell'energia e svolgiamo gli integrali in termini spaziali e angolari. L'energia cinetica diviene:

$$T = \frac{3}{20\pi} \int d^3\vec{r} \phi(r) \left( \frac{Ze}{r} \right)^2 \phi''(r) = \frac{3}{20\pi} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \phi(r) \left( \frac{Ze}{r} \right)^2 \phi''(r) \quad (4.99)$$

Applicando l'integrale per parti e ricordando che  $\phi(r \rightarrow \infty) = 0$

$$\begin{aligned} T &= \frac{3}{5} (Ze)^2 \left[ \int_0^\infty dr \phi(r) \phi''(r) \right] = \frac{3}{5} (Ze)^2 \left[ \phi(r) \phi'(r) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \right] = \\ &= \frac{3}{5} (Ze)^2 \left[ -\phi(0) \phi'(0) - \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.100)$$

Passiamo adesso ai due potenziali, di cui il primo attrattivo

$$V = -\frac{(Ze)^2}{4\pi} \int d^3\vec{r} \frac{1}{r^2} \phi''(r) = -\frac{(Ze)^2}{4\pi} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^2} \phi''(r) = (Ze)^2 \phi'(0) \quad (4.101)$$

CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

Per il potenziale attrattivo conviene sviluppare a parte l'integrale interno dipendente da  $r'$ :

$$U = \frac{1}{32\pi^2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\nabla^2 \varphi(r) \nabla^2 \varphi(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.102)$$

e applicare l'espansione in armoniche sferiche per  $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$  dimostrata tra la (4.72) e la (4.82):

$$\begin{aligned} I(r) &= \int d^3\vec{r}' \frac{\nabla^2 \varphi(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \nabla'^2 \varphi(r') + 4\pi \int_r^\infty dr' r' \nabla'^2 \varphi(r') \quad (4.103) \\ &= \frac{4\pi Ze}{r} \int_0^r dr' r' \phi''(r) + 4\pi Ze \int_r^\infty dr' \phi''(r') \\ &= \frac{4\pi (Ze)}{r} \left\{ r' \phi'(r') \Big|_0^r - \int_0^r dr' \phi'(r') \right\} + 4\pi Ze \phi'(r) \Big|_r^\infty \\ &= \frac{4\pi (Ze)}{r} \{ r \phi'(r) - \phi(r) + \phi(0) \} - 4\pi Ze \phi'(r) \\ &= \frac{4\pi (Ze)}{r} \{ -\phi(r) + \phi(0) \} \end{aligned}$$

dove abbiamo svolto una integrazione per parti per il primo integrale e semplificato le quantità identiche. Sostituendo successivamente  $I(r)$  in  $U$ , ricaviamo:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{32\pi^2} \int d^3\vec{r} I(r) \nabla^2 \varphi(r) = \frac{4\pi}{32\pi^2} \int_0^\infty dr r^2 I(r) \frac{Ze}{r} \phi''(r) \quad (4.104) \\ &= \frac{1}{8\pi} Ze \int_0^\infty dr r I(r) \phi''(r) \\ &= \frac{1}{2} (Ze)^2 \int_0^\infty dr \{ -\phi(r) + \phi(0) \} \phi''(r) \\ &= \frac{1}{2} (Ze)^2 \left[ \phi(0) \int_0^\infty \phi''(r) dr - \int_0^\infty dr \phi(r) \phi''(r) \right] \\ &= \frac{1}{2} (Ze)^2 \left[ \phi(0) \int_0^\infty \phi''(r) dr - \phi(r) \phi'(r) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} (Ze)^2 \left[ \phi(0) \int_0^\infty \phi''(r) dr - \phi(r) \phi'(r) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} (Ze)^2 \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \end{aligned}$$

Anche in questo caso l'integrazione è stata svolta per parti. Effettuiamo un cambio di variabile da  $r$  a  $x$ , con  $x = r/a$ , dove  $a$  è definito come sopra. Come si può osservare

CAPITOLO 4. MODELLO DI THOMAS-FERMI

nelle tre componenti dell'energia trovate precedentemente e riportate qui sotto ancora in funzione di  $r$ , c'è una dipendenza dalla posizione iniziale  $x = 0$ :

$$T = \frac{3}{5} (Ze)^2 \left[ -\phi(0) \phi'(0) - \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \right] \quad (4.105)$$

$$V = (Ze)^2 \phi'(0) \quad (4.106)$$

$$U = \frac{1}{2} (Ze)^2 \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \quad (4.107)$$

In particolare sia in  $T$  sia in  $U$  figura lo stesso integrale che definiamo  $J$ :

$$J = \int_0^\infty dx \phi'(x)^2 \quad (4.108)$$

e di conseguenza:

$$\frac{J}{a} = \int_0^\infty dr \phi'(r)^2 \quad (4.109)$$

essendo

$$\frac{d\phi}{dx} \frac{dx}{dr} = \frac{1}{a} \frac{d\phi}{dx} \quad (4.110)$$

Attorno a  $x = 0$  il potenziale può essere sviluppato fino al primo ordine

$$\phi(x) = 1 - \mu x + \dots \quad (4.111)$$

per cui ricaviamo

$$\phi(0) \phi'(0) = -\frac{\mu}{a} \phi'(0) = -\frac{\mu}{a}. \quad (4.112)$$

Inserendo i termini appena esplicitati nelle componenti dell'energia:

$$T = \frac{3}{5} \frac{(Ze)^2}{a} [\mu - J] \quad (4.113)$$

$$V = -\frac{\mu}{a} (Ze)^2 \quad (4.114)$$

$$U = \frac{1}{2} \frac{(Ze)^2}{a} J \quad (4.115)$$

La somma delle tre energie dà l'energia totale:

$$E = -\frac{(Ze)^2}{a} \left( \frac{2}{5} \mu + \frac{1}{10} J \right). \quad (4.116)$$

Sapendo ora che  $\phi'(0) = -1.588$  che corrisponde anche a  $-\mu$ , con  $a$  noto mediante costanti fisiche e dipendente dal numero atomico  $Z$  ( $a \propto Z^{-1/3}$ ), si può determinare  $J$ , sostituendo l'espressione analitica di  $\phi'(x)$  e vale

$$J = 0.454. \quad (4.117)$$

L'energia totale è dunque:

$$E = -0.680 \frac{(Ze)^2}{a} = -20.93 Z^{7/3} eV. \quad (4.118)$$

### 4.2.5 Commento al modello di Thomas Fermi

Confrontiamo i due modelli visti finora: Hartree-Fock e Thomas-Fermi.

Come si è visto, in Hartree-Fock l'antisimmetria è insita nel determinante di Slater e, introducendo un effetto di buca di Fermi, si impedisce a due particelle con lo stesso spin di occupare la medesima posizione, aumentando così l'energia del sistema.

Il principio di Esclusione di Pauli qui, invece, è applicato nella distribuzione di Fermi-Dirac che figura nella densità di probabilità: nessun effetto correttivo legato alla buca di Fermi è, tuttavia, incluso nell'energia. Inoltre, anche il termine dell'autointerazione repulsiva cancellato in H-F dalla somma degli integrali di Coulomb e di Scambio, qui è ancora incluso dal momento che

$$\int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.119)$$

non esclude l'interazione tra un elettrone e se stesso. Si può sempre pensare di includere queste correzioni cambiando l'espressione dell'energia, come fecero Dirac e von Weizsäcker, in particolare del termine cinetico, per tenere conto del termine di scambio e della correlazione elettronica.

È pur vero, comunque, che il modello di Thomas-Fermi è di per sé approssimato, dato che per sistemi a pochi elettroni la statistica di Fermi-Dirac non potrebbe essere applicata, essendo questa valida per un numero molto grande (meglio se infinito) di questi. Poiché tale approssimazione è presente nell'espressione dell'energia sottoforma di densità di probabilità e, dunque, di potenziale, questa non può che essere perfezionata rivedendo la struttura stessa della densità e il modello di elettroni distribuiti nello spazio dei momenti. Una migliore proposta, come vedremo, sarà data nel prossimo capitolo con il metodo Kohn-Sham.

# Capitolo 5

## Teoria del funzionale di densità

Nel Capitolo 2 abbiamo impostato l'energia dello stato fondamentale in termini del determinante di Slater. Nel Capitolo 3, si è discusso come sia possibile correggere la densità elettronica del sistema includendo gli effetti di correlazione ignorati nel funzionale di energia di Hartree-Fock  $E[\phi_{HF}]$  (?). La densità del sistema è pensata come correzione della densità di un sistema inizialmente non interagente (3.11).

Rimane perciò da capire se sia possibile costruire il funzionale di energia dello stato fondamentale unicamente in termini della densità elettronica, anziché della funzione d'onda. Quest'ultimo è il proposito dei due Teoremi di Hohenberg-Kohn.

Riprendiamo perciò l'Hamiltoniano del sistema di  $N$  elettroni soggetti al campo esterno dovuto ai nuclei e alla repulsione reciproca (come secondo l'approssimazione di Born-Oppenheimer vista nella sezione 1.1):

$$\hat{H}[v] = \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[v] \quad (5.1)$$

dove  $\hat{K}$  è l'operatore di energia cinetica,  $\hat{V}$  l'operatore attrattivo tra elettroni e nuclei - entrambi operatori a singolo elettrone -  $\hat{U}$  è l'operatore a doppio elettrone dovuto alle interazioni repulsive reciproche.

$$\hat{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \quad (5.2)$$

$$\hat{U} = \sum_{i,j=1, i < j}^N u(\hat{q}_i, \hat{q}_j) \quad (5.3)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\hat{q}_i). \quad (5.4)$$

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

$u(\vec{x}, \vec{x}')$  e  $v(\vec{x})$  sono funzioni scalari delle posizioni elettroniche. Notiamo che gli operatori cinetico e repulsivo in (5.1) hanno la stessa forma qualunque sia il numero di elettroni  $N$  del sistema.

Riproponiamo anche la definizione di densità  $\rho(\vec{x})$  vista in (3.1) per il sistema di  $N$  elettroni in un punto  $\vec{x}$  dello spazio, esplicitando nel suo pedice la dipendenza dalla funzione  $|\psi\rangle$  da cui è generata:

$$\rho_\psi(\vec{x}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\hat{q}_i - \vec{x}) | \psi \rangle \quad (5.5)$$

ove  $\delta$  è la funzione di Dirac.

Per ogni funzione  $f$  definita nello spazio delle configurazioni deve valere inoltre:

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^N f(\hat{q}_i) | \psi \rangle = \int d^3\vec{x} f(\vec{x}) \rho_\psi(\vec{x}) \quad (5.6)$$

Osserviamo nella (5.1) che le uniche due variabili nell'hamiltoniano sono il numero di elettroni  $N$  del sistema e il potenziale nucleare  $v$  applicato ai singoli elettroni.

Dato che l'hamiltoniano e  $v$  in esso contenuto sono necessari per ricavare la funzione  $|\psi\rangle$  del sistema da cui la densità elettronica come in (5.5), segue che

$$v \implies \rho \quad (5.7)$$

ovvero  $\rho[v]$ . In tal caso  $\rho = \rho[v]$  è detta una densità  $v$ -rappresentabile.

Definiamo adesso rispettivamente  $\mathcal{V}$  l'insieme di tutti i possibili potenziali nucleari applicabili al sistema di  $N$  elettroni e  $\Psi$  l'insieme di tutte le funzioni d'onda dello stato fondamentale associabili ad un dato potenziale  $v \in \mathcal{V}$  tale che:

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (5.8)$$

dove  $|\psi\rangle$  è il ket dello stato fondamentale associato al potenziale  $v$  contenuto in  $\hat{H}$  dato dalla (5.1).  $E$  è l'energia dello stato fondamentale.

La mappa  $C$

$$C : \mathcal{V} \rightarrow \Psi \quad (5.9)$$

allora è suriettiva per costruzione poiché esiste almeno un elemento  $\psi \in \Psi$  immagine di  $v$  nel dominio  $\mathcal{V}$ .

Similmente, la mappa  $D$

$$D : \Psi \rightarrow \mathcal{N} \quad (5.10)$$

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

deve essere suriettiva per costruzione, vista la relazione (5.5), con  $\mathcal{N}$  insieme delle densità per il sistema a  $N$  elettroni. Siamo interessati a costruire l'inversa, se esiste, della composizione  $C \circ D$ :

$$C \circ D : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{N}. \quad (5.11)$$

e, più precisamente, se esiste, la sua inversa. Dal momento che entrambe le mappe sono suriettive, anche  $C \circ D$  è suriettiva.

Non è escluso che possa esistere più di un potenziale  $v \in \mathcal{V}$  capace di generare la stessa densità elettronica. Non è quindi assicurata, in linea di principio, l'iniettività del funzionale  $\rho[v]$  e, di conseguenza, l'invertibilità della mappa  $C \circ D$ .

Da questo momento in poi, fino a che non sarà avvisato del contrario, concentriamoci sul caso di livelli energetici non degeneri, per cui ad ogni livello è associata una sola funzione d'onda  $\psi \in \Psi$ , come raffigurato nel seguente schema:

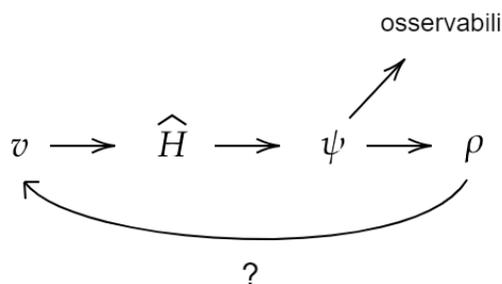


Figura 5.1: Corrispondenza tra gli insiemi  $\mathcal{V}$ ,  $\Psi$ ,  $\mathcal{N}$  per stati fondamentali non degeneri. Il punto interrogativo denota l'incertezza sull'invertibilità della mappa  $C \circ D$

Come possiamo osservare in Figura 5.1, se  $\rho[v]$  (la mappa  $C$ ) fosse iniettiva si potrebbero ricavare il potenziale  $v$  e l'hamiltoniano  $\hat{H}$  in termini della sola densità di numero elettronico  $\rho$ , da cui  $|\psi\rangle$  ed ogni altra osservabile.

Affinché l'invertibilità del funzionale  $\rho[v]$  sia garantita, è necessario dimostrare anche che la densità elettronica - se  $v$ -rappresentabile - possa determinare un unico potenziale  $v$ . Riepilogando, occorre per ipotesi richiedere che  $v \in \mathcal{V}$  e che  $\rho$  sia  $v$ -rappresentabile.

$$\rho \overset{?}{\longleftrightarrow} v \quad (5.12)$$

Dimostriamo l'invertibilità del funzionale (5.7) mediante il primo teorema di Hohenberg-Kohn e definiamo il funzionale di energia in termini della densità elettronica  $E[\rho]$ . Con il secondo teorema, invece, vedremo che è sempre possibile, mediante il principio variazionale nella densità elettronica, definire il funzionale di energia per lo stato fondamentale  $E[\rho_0]$  con  $\rho_0$  densità elettronica dello stato fondamentale.

## 5.1 Primo Teorema di Hohenberg-Kohn

Come nella precedente sezione, indichiamo con  $|\psi\rangle$  il ket dello stato fondamentale.

Il primo teorema premette due ipotesi [17]:

1. Dati due potenziali  $v, v' \in \mathcal{V}$ , se  $v(\vec{x}) \neq v'(\vec{x})$  allora  $v(\vec{x}) - v'(\vec{x})$  non può essere una funzione costante.
2. Per qualunque funzione potenziale  $v \in \mathcal{V}$  lo stato fondamentale  $|\psi[v]\rangle$  di energia  $\hat{H}[v] = \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[v]$  è non degenere.

Vogliamo dimostrare che

- [1] Se  $v, v' \in \mathcal{V}$  con  $v(\vec{x}) \neq v'(\vec{x})$  allora le due funzioni dello stato fondamentale  $|\psi[v]\rangle$  e  $|\psi[v']\rangle$  sono linearmente indipendenti.
- [2] Se  $v, v' \in \mathcal{V}$  con  $v(\vec{x}) \neq v'(\vec{x})$  allora le due densità elettroniche corrispondenti  $\rho[v](\vec{x}) \neq \rho[v'](\vec{x})$ .

---

Prima di dimostrare il teorema, commentiamo le ipotesi ad esso preposte. In prima istanza, le due funzioni potenziali non devono differire per una costante additiva. In tal caso, altrimenti, sarebbero tra loro equivalenti nell'hamiltoniano (5.1) e associate alla stessa autofunzione nel caso non degenere (o allo stesso insieme di autofunzioni nel caso degenere). In seconda istanza, si richiede che, per ogni funzione potenziale  $v$  caratterizzante un particolare hamiltoniano  $\hat{H}[v]$ , esista un unico stato fondamentale  $|\psi\rangle$ . La mappa  $C : \mathcal{V} \rightarrow \Psi$  deve essere perciò iniettiva; essendo inoltre suriettiva per costruzione (5.9), risulta biiettiva.

In [1] si deve provare che due funzioni potenziali richieste come nel punto 1 abbiano associate funzioni d'onda dello stato fondamentale linearmente indipendenti; completando la dimostrazione con [2] si stabilisce anche l'iniettività della mappa  $D : \Psi \rightarrow \mathcal{N}$ , già suriettiva.

Date la premessa di suriettività di  $C \circ D$ , si evince la sua biiettività.

---

Dimostrazione:

- [1] La dimostrazione è svolta per assurdo. Supponiamo  $v, v' \in \mathcal{V}$  con  $v(\vec{x}) \neq v'(\vec{x})$  e che le funzioni d'onda dello stato fondamentale associate siano linearmente dipendenti. Differendo per una fase costante, possiamo prendere, in particolare, tale fase in modo che i due ket siano uguali:

$$|\psi[v]\rangle = |\psi[v']\rangle = |\psi\rangle. \quad (5.13)$$

Applicando allora l'operatore (5.1) sulle funzioni d'onda identiche, otteniamo le seguenti due equazioni di Schrödinger:

$$\hat{H}[v] |\psi\rangle = \left( \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[v] \right) |\psi\rangle = E[v] |\psi\rangle \quad (5.14)$$

$$\hat{H}[v'] |\psi\rangle = \left( \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[v'] \right) |\psi\rangle = E[v'] |\psi\rangle. \quad (5.15)$$

Per l'ipotesi 2 le due equazioni hanno ciascuna per soluzione un'unica funzione d'onda dello stato fondamentale  $|\psi\rangle$ . Sottraendo la (5.15) dalla (5.14) ricaviamo:

$$\left( \hat{V}[v'] - \hat{V}[v] - E[v'] + E[v] \right) |\psi\rangle = 0 \quad (5.16)$$

da cui, sostituendo la definizione di  $\hat{V}$  data dalla (5.4), e sapendo che  $|\psi\rangle$  è arbitraria, ricaviamo:

$$\sum_{i=1}^N (v'(\vec{x}_i) - v(\vec{x}_i)) - E[v'] + E[v] = 0. \quad (5.17)$$

Tenendo una delle posizioni variabili, ad esempio, per fissare le idee, quella dell'elettrone identificato da  $\vec{x}_1$ , e le altre degli N-1 elettroni fisse, osserviamo che

$$(v'(\vec{x}_1) - v(\vec{x}_1)) = E[v'] - E[v] - \sum_{i=2}^N (v'(\vec{x}_i) - v(\vec{x}_i)). \quad (5.18)$$

A questo punto avremmo che per un elettrone di posizione  $\vec{x}_1$  la differenza  $v'(\vec{x}_1) - v(\vec{x}_1)$  deve essere costante, in contrasto con l'ipotesi 1. Segue che le due funzioni d'onda  $|\psi[v]\rangle$  e  $|\psi[v']\rangle$  devono essere linearmente indipendenti se  $v'(\vec{x}) \neq v(\vec{x})$ .

Adesso vediamo se è possibile avere non solo due funzioni d'onda linearmente indipendenti come visto nel punto [1], ma anche due densità diverse  $\rho[v] \neq \rho[v']$  per due funzioni potenziali distinte.

[2] La dimostrazione è per assurdo. Supponiamo che esista un'unica densità  $\rho$  associata a due potenziali  $v$  e  $v'$  distinti come in 1 e, dunque, a due operatori hamiltoniani differenti

$$\hat{H}[v] = \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[v] \quad (5.19)$$

$$\hat{H}[v'] = \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[v']. \quad (5.20)$$

Come dimostrato in [1], poiché  $v'(\vec{x}) \neq v(\vec{x})$  anche le funzioni d'onda dello stato fondamentale  $\psi[v] \neq \psi[v']$ , nell'ipotesi 2 di non degenerazione dei livelli energetici. Gli autovalori di energia sono dati dalle seguenti equazioni di Schrödinger:

$$\hat{H}[v] |\psi[v]\rangle = E[v] |\psi[v]\rangle \quad (5.21)$$

$$\hat{H}[v'] |\psi[v']\rangle = E[v'] |\psi[v']\rangle \quad (5.22)$$

da cui

$$\begin{aligned} E[v] < \langle \psi[v'] | \hat{H}[v] | \psi[v'] \rangle &= \langle \psi[v'] | \hat{H}[v'] | \psi[v'] \rangle + \langle \psi[v'] | \hat{H}[v] - \hat{H}[v'] | \psi[v'] \rangle \\ &= E[v'] + \langle \psi[v'] | \hat{V}[v] - \hat{V}[v'] | \psi[v'] \rangle. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Ripetiamo la stessa considerazione anche per il secondo autovalore di energia  $E[v']$ :

$$\begin{aligned} E[v'] < \langle \psi[v] | \hat{H}[v'] | \psi[v] \rangle &= \langle \psi[v] | \hat{H}[v] | \psi[v] \rangle + \langle \psi[v] | \hat{H}[v'] - \hat{H}[v] | \psi[v] \rangle \\ &= E[v] + \langle \psi[v] | \hat{V}[v'] - \hat{V}[v] | \psi[v] \rangle \end{aligned} \quad (5.24)$$

Sommando (5.23) e (5.24) abbiamo:

$$E[v] + E[v'] < E[v] + E[v'] + \langle \psi[v] | \hat{V}[v'] - \hat{V}[v] | \psi[v] \rangle + \langle \psi[v'] | \hat{V}[v] - \hat{V}[v'] | \psi[v'] \rangle \quad (5.25)$$

da cui segue che:

$$\langle \psi[v] | \hat{V}[v] - \hat{V}[v'] | \psi[v] \rangle - \langle \psi[v'] | \hat{V}[v] - \hat{V}[v'] | \psi[v'] \rangle < 0. \quad (5.26)$$

Riprendendo la definizione del potenziale  $\hat{V}$  (5.4) e l'equazione (5.6) vediamo che:

$$\int d^3\vec{x} (v(\vec{x}) - v'(\vec{x})) [\rho_{\psi[v]}(\vec{x}) - \rho_{\psi[v']}(\vec{x})] < 0. \quad (5.27)$$

Tuttavia dato che, per ipotesi  $\rho_{\psi[v]} = \rho_{\psi[v']}$ , vale contemporaneamente

$$\int d^3\vec{x} (v(\vec{x}) - v'(\vec{x})) [\rho_{\psi[v]}(\vec{x}) - \rho_{\psi[v']}(\vec{x})] = 0 \quad (5.28)$$

il che porta ad un assurdo. I potenziali  $v \neq v'$  devono essere associati perciò a distinti valori di densità elettronica  $\rho_{\psi[v]}(\vec{x}) \neq \rho_{\psi[v']}(\vec{x})$ .

Riassumendo, dopo aver assunto con l'ipotesi 2 l'iniettività della mappa  $C$ , abbiamo dimostrato con [1] e [2] l'iniettività e la biiettività della mappa  $C \circ D$ . Con questo risultato, sappiamo ora di poter invertire  $C \circ D$  biiettiva ed esprimere la funzione potenziale  $v$  e l'operatore  $\hat{H}$  come funzionali unici della densità elettronica. Possiamo completare allora lo schema della figura precedente con la seguente: Utilizzando la mappa  $D^{-1}$ , è invece possibile trovare  $\psi[\rho]$ , da cui si ricavano tutte le osservabili del sistema elettronico.

Supponiamo di avere un operatore  $\hat{O}$  inizialmente scritto come  $\hat{O}[v]$  e applichiamo il primo teorema di Hohenberg-Kohn. I suoi autovalori diventano immagine di un funzionale  $O[\rho]$ :

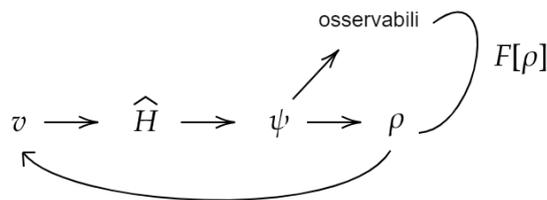


Figura 5.2: Corrispondenza tra gli insiemi  $\mathcal{V}$ ,  $\Psi$ ,  $\mathcal{N}$  per stati fondamentali non degeneri. Rispetto allo schema precedente, il punto interrogativo è eliminato, ad indicare l'invertibilità della mappa  $C \circ D$ .

$$O[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{O} | \psi[\rho] \rangle. \quad (5.29)$$

Per l'operatore hamiltoniano con potenziale  $v$ , è possibile allora definire il funzionale di energia nello stato fondamentale  $E_v[\rho]$  :

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3\vec{x} v(\vec{x})\rho(\vec{x}) \quad (5.30)$$

con

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{K} + \hat{U} | \psi[\rho] \rangle \quad (5.31)$$

detto *funzionale universale*, perché rappresenta la parte dell'energia la cui forma non dipende dal sistema elettronico e nucleare considerato. Il potenziale nucleare alla destra in (5.30) dipende invece dalla distanza relativa dei nuclei e dalla loro carica.

## 5.2 Secondo Teorema di Hohenberg-Kohn

Per conoscere il funzionale di energia  $E[\rho]$  calcolato nello stato fondamentale, occorre applicare ad esso il principio variazionale in termini della densità  $\rho$ .

La densità elettronica, per definizione, deve soddisfare le seguenti due proprietà:

$$\int d^3\vec{x} \rho(\vec{x}) = N \quad (5.32)$$

con

$$\rho(\vec{x}) \geq 0. \quad (5.33)$$

Per minimizzare il funzionale occorre perciò considerare il vincolo (5.32).

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

Il secondo teorema di Hohenberg-Kohn dimostra che

*per una densità di prova  $\tilde{\rho}$  che soddisfa (5.32) e (5.33) e associata ad un potenziale  $v$ ,  
l'energia dello stato fondamentale  $E$  è l'energia che minimizza:*

$$E \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (5.34)$$

dove  $E = E_v[\rho_0]$  e  $\tilde{\rho} = \rho_0$  è la densità elettronica dello stato fondamentale.

Per trovare  $\rho_0$  ed  $E$  applichiamo dunque il principio variazionale alla densità (non alla funzione d'onda come visto nel Capitolo 1):

$$\frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\vec{x})} \left[ E[\tilde{\rho}] - \mu \left( \int d^3 \vec{x} \tilde{\rho}(\vec{x}) - N \right) \right] = 0 \quad (5.35)$$

con moltiplicatore di Lagrange  $\mu$ . Riprendendo la (5.30) ricaviamo l'*equazione di Eulero-Lagrange*:

$$\frac{\delta F_{HK}[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{x})} + v(\vec{x}) = \mu. \quad (5.36)$$

È evidente che, se la forma del funzionale universale in termini di  $\tilde{\rho}$  fosse conosciuta, l'equazione di Eulero-Lagrange permetterebbe di ricavare la densità elettronica minima  $\rho_0$  e, di conseguenza, il funzionale di energia  $E[\rho_0]$  dello stato fondamentale.

La minimizzazione è esatta solo in questo caso, mentre non ha alcun significato se, come accade nella pratica, l'espressione del funzionale universale non è nota, visto che ogni approssimazione del funzionale darebbe un autovalore di energia minimo  $E$  inesatto.

Non potendo, tuttavia, conoscere la forma di  $F_{HK}$ , migliore è l'approssimazione al funzionale, maggiore è la vicinanza dell'energia dello stato fondamentale al valore esatto ignoto.

### 5.3 Stati fondamentali degeneri

Nel caso degenere, la relazione  $C : \mathcal{V} \rightarrow \Psi$  non è più una mappa e cade la seconda ipotesi del primo teorema di Hohenberg-Kohn. Dato un potenziale  $v$ , è generato il sottospazio

$$\Psi_v = \{ |\psi\rangle \mid |\psi\rangle = \sum_{i=1}^q \lambda_i |\psi_i\rangle \} \quad (5.37)$$

nel codominio  $\Psi$ , costituito da tutti i possibili ket  $|\psi\rangle$  dello stato fondamentale generabili per combinazione lineare dei ket  $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_q\rangle$  ortonormali e degeneri dello stato fondamentale.

Il sottospazio di un particolare  $v = \tilde{v}$  per cui  $q = 1$  si riduce al caso di uno stato fondamentale non degenere.

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

Definiamo il codominio della relazione  $C, \Psi$ , esattamente come unione dei sottospazi per  $v$  differenti:

$$\Psi = \bigcup_{v \in \mathcal{V}} \Psi_v. \quad (5.38)$$

È evidente, per la costruzione fatta in (5.37), che dati due potenziali  $v(\vec{x}) \neq v'(\vec{x})$  differenti per una funzione non costante:

$$v \neq v' \longrightarrow \Psi_v \cap \Psi_{v'} = \{\vec{0}\}. \quad (5.39)$$

La relazione inversa  $C^{-1} : \Psi \rightarrow \mathcal{V}$  è invece una mappa, dal momento che ogni elemento in  $\Psi$  è in un particolare sottospazio associato ad una determinata funzione potenziale  $v$ .

Introduciamo adesso l'insieme  $\mathcal{N}_v$  delle densità legate al potenziale  $v$ :

$$\mathcal{N}_v = \{\rho(\vec{x}) \mid \rho(\vec{x}) = \langle \psi \mid \hat{\rho}(\vec{x}) \mid \psi \rangle, \mid \psi \rangle \in \Psi_v\} \quad (5.40)$$

ove l'operatore  $\hat{\rho}(\vec{x})$  è stato già definito mediante la delta di Dirac nella (5.5).

La relazione  $D : \Psi \rightarrow \mathcal{N}$  è una mappa.

Anche in questo caso, date due funzioni potenziali  $v(\vec{x}) \neq v'(\vec{x})$  con  $v(\vec{x}) - v'(\vec{x})$  diverso da una funzione costante:

$$v \neq v' \longrightarrow \mathcal{N}_v \cap \mathcal{N}_{v'} = \emptyset \quad (5.41)$$

L'iniettività della mappa  $D$  non è assicurata, poiché può esistere all'interno di un sottospazio  $\Psi_v$  più di una funzione  $\mid \psi \rangle$  associata alla stessa densità. La relazione inversa  $D^{-1}$  non è dunque una mappa.

Si può concludere che, fissata una densità  $\rho \in \mathcal{N}_v$ , non è possibile costruire una mappa  $(C \circ D)^{-1}$  biiettiva come nel caso dei teoremi di Hohenberg-Kohn.

Ciononostante, per tale densità sarà definito più di uno stato fondamentale, ma un solo funzionale di energia dello stato fondamentale, come richiesto dal secondo teorema di Hohenberg-Kohn.

Il principio variazionale richiede un funzionale universale  $F_{HK} = \langle \psi[\rho] \mid \hat{K} + \hat{U} \mid \psi[\rho] \rangle$  unico. Nell'ipotesi in cui esista più di una funzione d'onda associata alla stessa densità  $\rho$ , ad esempio  $\mid \psi \rangle$  e  $\mid \psi' \rangle$ , infatti,

$$\langle \psi[\rho] \mid \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[\rho] \mid \psi[\rho] \rangle = \langle \psi'[\rho] \mid \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}[\rho] \mid \psi'[\rho] \rangle = E \quad (5.42)$$

con  $E$  livello energetico degenero per  $\mid \psi \rangle$  e  $\mid \psi' \rangle$ . A questo punto il funzionale universale  $F_{HK}$  è:

$$F_{HK} = E - \int d^3\vec{r} v[\rho] \rho(\vec{r}). \quad (5.43)$$

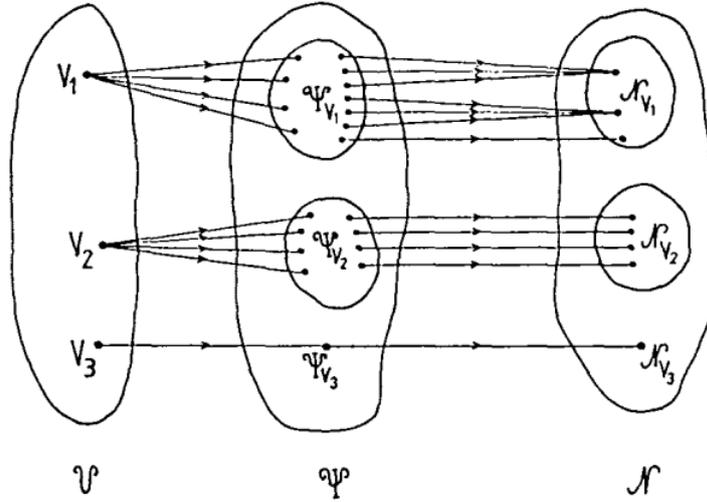


Figura 5.3: Corrispondenza tra l'insieme dei potenziali  $\mathcal{V}$ , le funzioni d'onda dello stato fondamentale  $\Psi$  e l'insieme delle densità  $\mathcal{N}$  nel caso di stati fondamentali degeneri. Tratta da [4]

L'integrale è una costante per tutti i ket associati alla stessa densità elettronica fissata: il funzionale universale è, quindi, chiaramente unico e vale:

$$F_{HK} = \langle \psi[\rho] | \hat{K} + \hat{U} | \psi[\rho] \rangle. \quad (5.44)$$

Segue che il valore di energia minimo si ha, a prescindere dalla degenerazione o non degenerazione dello stato fondamentale, per la densità  $\rho = \rho_0$  e il potenziale  $v = v_0$  minimizzanti il funzionale intero  $E_v[\rho]$ :

$$E_{v_0}[\rho_0] \leq E_{v_0}[\rho]. \quad (5.45)$$

## 5.4 $v$ rappresentabilità e N-rappresentabilità

Il principio variazionale e il funzionale  $F_{HK}[\rho]$  richiedono la  $v$ -rappresentabilità della densità elettronica. Una densità è  $v$ -rappresentabile se associata alla funzione d'onda antisimmetrica dello stato fondamentale di un'hamiltoniano della forma (5.1) con funzione potenziale esterna  $v(\vec{r})$  (non necessariamente un potenziale di Coulomb).

Fino ad oggi non si conoscono le condizioni sufficienti a stabilire che una data densità sia  $v$ -rappresentabile. Vi sono, ad esempio, densità che sembrerebbero ragionevoli per un sistema di  $N$  elettroni ma che si rivelano, in alcuni casi, non  $v$ -rappresentabili (Lévy (1982)[11], Lieb (1982) [12]). Vedremo nei seguenti paragrafi che sia il principio variazionale sia il funzionale non necessitano, in realtà, la  $v$ -rappresentabilità ma una

condizione più debole, la  $N$  rappresentabilità. Una densità è  $N$ -rappresentabile se può essere ricavata da una funzione d'onda antisimmetrica.

Confrontando le due definizioni appena date, è evidente che la condizione di  $N$ -rappresentabilità sia più debole della  $v$ -rappresentabilità, dato che la prima è necessaria per la seconda. Le condizioni che danno la  $N$ -rappresentabilità sono [14] (5.32), (5.33) e

$$\int d\vec{r} |\nabla \rho(\vec{r})^{\frac{1}{2}}|^2 < \infty \quad (5.46)$$

La funzione d'onda antisimmetrica non è però conosciuta. La domanda che ci si può porre, a questo punto, è se sia sempre possibile trovare una funzione d'onda antisimmetrica da cui costruire tale densità.

J.E. Harriman (1981) [5], riprendendo un lavoro di T.L.Gilbert [3] di qualche anno prima, dimostra come ciò sia possibile a partire da  $N$  funzioni d'onda a singolo elettrone associabili alla stessa densità (*orbitali di isodensità*). Un esempio di orbitali di questo tipo non è, in realtà, nuovo per noi, poiché è stato già considerato per gli orbitali componenti il prodotto di Hartree (2.3).

Vediamo con la seguente dimostrazione come costruire una base ortonormale di funzioni d'onda  $\{\phi_k\}$  a partire dalla stessa densità  $\rho$  nota, richiedendo per essa le ipotesi di continuità e regolarità. Proponiamo, in particolare, la risoluzione suggerita da Harriman nel caso di  $\rho$  di dominio unidimensionale. Il caso utile nella pratica, di dominio tridimensionale, è solamente un'estensione del metodo unidimensionale alle tre direzioni dello spazio.

---

Dimostrazione:

Consideriamo una densità elettronica  $\rho(\vec{x})$  definita su un dominio costituito da un intervallo  $x_1 \leq x \leq x_2$  tale che

$$\int_{x_1}^{x_2} dx \rho(x) = 1 \quad (5.47)$$

Essendo, infatti,  $\rho(x)$  continua su un compatto per ipotesi, è integrabile. Notiamo che la densità (5.47), rispetto alla (5.32), è stata rinormalizzata, per generalizzare, ad 1.

Definiamo una funzione monotona crescente  $f$  tale che:

$$f(x) = 2\pi \int_{x_1}^x dy \rho(y). \quad (5.48)$$

Tale funzione assume valori  $f(x_1) = 0$  e  $f(x_2) = 2\pi$  agli estremi del dominio.

Introduciamo, inoltre, la funzione derivata di  $f$

$$\frac{d}{dx} f(x) = 2\pi \rho(x) \quad (5.49)$$

in modo da definire il modulo  $p(x) = [\rho(x)]^{1/2}$  dell'insieme di funzioni di fasi differenti:

$$\phi_k(x) = p(x)e^{ikf(x)} \quad (5.50)$$

con  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ .

Essendo stata scelta regolare la funzione  $\rho(x)$ , le stesse proprietà di regolarità vengono ereditate dalle funzioni d'onda  $k$ -esime. Possiamo dimostrare che le funzioni d'onda così costruite hanno la proprietà di ortonormalizzazione:

$$\int_{x_1}^{x_2} dx \phi_k^*(x) \phi_l(x) = \int_{x_1}^{x_2} dx |p(x)|^2 e^{i(l-k)f(x)} = \int_{x_1}^{x_2} dx \rho(x) e^{i(l-k)f(x)} = \quad (5.51)$$

$$= (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} df e^{i(l-k)f} = \delta_{k,l} \quad (5.52)$$

La densità elettronica, dunque, può essere definita come:

$$\rho(x) = \sum_{k=1}^M \lambda_k |\phi_k(x)|^2 \quad (5.53)$$

con i coefficienti  $\lambda_k$  per cui  $\sum_{k=1}^M \lambda_k = 1$  con  $M \geq 1$  qualunque. Un esempio di orbitali di isodensità per  $\lambda_k = 1$  con  $k = 0, 1, \dots, N$  e  $\lambda_k$  per  $k > M$  si ha per gli orbitali a singolo elettrone come quelli del prodotto di Hartree.

Per fissare le idee, un esempio è il seguente:

$$\phi_0(x) = p(x) \quad (5.54)$$

$$\phi_{2j-1}(x) = 2^{1/2} p(x) \sin[jf(x)] \quad (5.55)$$

$$\phi_{2j}(x) = 2^{1/2} p(x) \cos[jf(x)]. \quad (5.56)$$

con  $j > 0$ . Si vede che queste scelte soddisfano la (5.53) richiedendo che  $\lambda_{2j-1} = \lambda_{2j}$ .

Si può dimostrare che la densità costruita da Harriman in questa sezione, nuovamente riscalata in modo che la densità elettronica sia integrata a  $N$  (richiedendo  $\sum_{k=1}^M \lambda_k = N$ ), soddisfa i requisiti di  $N$ -rappresentabilità.

## 5.5 Ricerca vincolata di Lévy

Vogliamo trovare la funzione d'onda antisimmetrica dello stato fondamentale  $|\psi_0\rangle$  associata alla densità dello stato fondamentale  $\rho_0$ . Esiste, tuttavia, un numero infinito di funzioni d'onda antisimmetriche che possono dare per quadratura la stessa densità  $\rho_0$ ,

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

anche non necessariamente degeneri dello stato fondamentale (come nella sezione precedente). Come distinguiamo, allora, una qualunque funzione d'onda antisimmetrica  $|\psi_{\rho_0}\rangle$  associata alla stessa densità dal vero stato fondamentale  $|\psi_0\rangle$ ?

Per rispondere a questa domanda, ricorriamo al principio variazionale (Lévy, 1979) [10] applicato al funzionale di energia per lo stato fondamentale, che dà:

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi_{\rho_0} | \hat{H} | \psi_{\rho_0} \rangle \quad (5.57)$$

con  $\hat{H}$  definito dalle equazioni da (5.1) a (5.4), dove la funzione potenziale è a sua volta un funzionale della densità. Abbiamo dunque:

$$\langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) \leq \langle \psi_{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{\rho_0} \rangle + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) \quad (5.58)$$

da cui

$$\langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi_{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{\rho_0} \rangle. \quad (5.59)$$

La dimostrazione fornita da Lévy è riportata in Appendice.

Il principio variazionale per il funzionale di energia, perciò, permette di concludere che la funzione d'onda  $|\psi_0\rangle$  dello stato fondamentale è, tra tutte le funzioni d'onda antisimmetriche associate a  $\rho_0$ , la funzione d'onda che minimizza il valore di aspettazione dell'operatore  $\langle \hat{K} + \hat{U} \rangle$ .

La parte sinistra dell'equazione (5.59) è esattamente il funzionale universale  $F_{HK}[\rho_0]$  definito per le densità  $v$ -rappresentabili. Infatti:

$$F_{HK}[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \psi_0 \rangle = \min_{\psi \rightarrow \rho_0} \langle \psi | \hat{K} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (5.60)$$

La definizione appena data per il funzionale universale  $F_{HK}[\rho_0]$  è una *ricerca vincolata*. Il principio variazionale qui adottato è una ricerca vincolata, in quanto è applicato *solo* su quelle funzioni d'onda che danno la densità  $\rho_0$ , a differenza di quello esposto nella sezione 1.2 in cui lo spazio delle funzioni d'onda impiegato per la minimizzazione è l'intero spazio di Hilbert a  $N$ -elettroni.

Come si può osservare, nella ricerca vincolata non è necessario richiedere che  $\rho_0$  sia una densità dello stato fondamentale  $v$ -rappresentabile, a patto che provenga da una funzione d'onda antisimmetrica.

Possiamo perciò estendere il dominio di definizione di  $F_{HK}[\rho_0]$  dalle densità  $v$ -rappresentabili a quelle  $N$ -rappresentabili, definendo il *funzionale di Lévy-Lieb* [12]:

$$F_{LL}[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{K} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (5.61)$$

per ogni densità  $\rho$  che sia  $N$ -rappresentabile.

CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

$F_{LL}[\rho]$  cerca tra tutte le  $|\psi\rangle$  che danno la densità  $\rho$  e dà il minimo del valore di aspettazione di  $\langle \hat{K} + \hat{U} \rangle$ . Anche nel principio variazionale del secondo teorema di Hohenberg-Kohn non è quindi più richiesta la  $v$ -rappresentabilità. Ciò diviene chiaro se dividiamo la minimizzazione del funzionale di energia dello stato fondamentale in due passi:

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{|\psi\rangle} \langle \psi | \hat{K} + \hat{U} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle & (5.62) \\ &= \min_{\rho \rightarrow N} \left\{ \min_{|\psi\rangle \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{K} + \hat{U} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle \right\} \\ &= \min_{\rho \rightarrow N} \left\{ \min_{|\psi\rangle \rightarrow \rho} \left[ \langle \psi | \hat{K} + \hat{U} | \psi \rangle \right] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \right\}. \end{aligned}$$

La prima minimizzazione, interna, è fatta su tutte le funzioni antisimmetriche associate alla densità  $\rho$ ; la seconda, quella esterna, fa variare il funzionale di energia su tutte densità che integrano a  $N$  elettroni.

Notando che il termine a sinistra della terza equazione di (5.62) è esattamente il funzionale di Lévy-Lieb:

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho} \left\{ F_{LL}[\rho] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \right\} & (5.63) \\ &= \min_{\rho} E[\rho]. \end{aligned}$$

con

$$E[\rho] = F_{LL}[\rho] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}). \quad (5.64)$$

La variazione fatta in (5.62) è fatta sulle densità  $N$ -rappresentabili, il che richiede soltanto le tre condizioni riportate nella sezione precedente: la continuità della densità di prova, la normalizzazione a  $N$ , la non negatività. La ricerca è così semplificata rispetto a quella proposta nel secondo teorema di Hohenberg-Kohn.

Al fine di riepilogare questa doppia minimizzazione, proponiamo la seguente Figura 5.4(a), nota come divisione di Percus-Lévy, in cui lo spazio di Hilbert a  $N$  elettroni è ripartito in sottospazi di densità  $\rho_i$  contenenti le funzioni d'onda antisimmetriche che danno per quadratura tale particolare densità  $N$ -rappresentabile. Il primo passo della ricerca consiste nello scegliere la  $\psi_{0,i}$  appartenente ad un sottospazio di densità  $\rho_i$  che minimizza il funzionale  $F[\rho]$ . In seguito si individua la densità del sistema a  $N$  elettroni che minimizza l'intero funzionale. Un'altra analogia per indicare lo stesso schema è quella di una casa suddivisa in un certo numero di stanze quante sono le densità compatibili con il sistema a  $N$  elettroni in Figura 5.4(b).

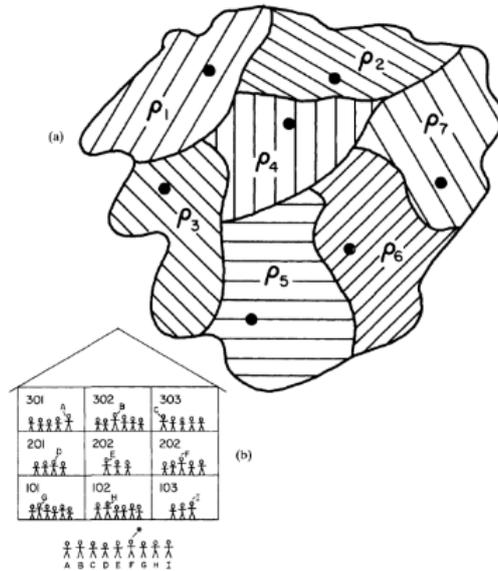


Figura 5.4: (a) Divisione di Percus-Lévy dello spazio di Hilbert delle funzioni d'onda antisimmetriche realizzata suddividendolo in sottospazi di  $\rho$  N-rappresentabili differenti. I punti rappresentano le funzioni antisimmetriche a densità fissata che nella prima minimizzazione vincolata. (b) In completa analogia con (a), si può pensare lo spazio di Hilbert come una casa suddivisa in tante stanze per cui si estrae una persona per stanza. Tratta da [14]

Abbiamo già discusso che l'espressione del funzionale  $F[\rho]$  non è nota per quanto discusso precedentemente, pertanto, questo metodo non è che valido solo in principio. Qualunque funzionale approssimante darà valori diversi dal minimo teorico atteso per il funzionale di energia  $e$ , in linea teorica, non è neanche detto che questi si avvicinino sufficientemente al minimo atteso. Proponiamo di seguito un modello che permette di definire meglio tale funzionale, detto *Metodo di Kohn-Sham*.

## 5.6 Metodo di Kohn-Sham

Poiché il funzionale  $F_{LL}[\rho]$  non è conosciuto, non sono note neanche le espressioni vere dell'energia cinetica  $K$  e del potenziale repulsivo  $U$  del sistema. Ciò è dovuto al fatto che, come visto con il metodo di Hartree-Fock e nella sezione precedente, il funzionale è ricavato a partire dalla scelta di una particolare funzione d'onda antisimmetrica.

L'idea del metodo di Kohn-Sham è, allora, considerare un sistema per cui sia l'energia cinetica sia il potenziale repulsivo sono noti: le perturbazioni dovute alla scelta di questa particolare funzione d'onda - che rendono ignoto il funzionale - sono un contributo di minore entità in tale funzionale.

Un sistema per cui le espressioni di  $K$  e di  $U$  sono note in principio è, tuttavia, un sistema a  $N$  elettroni non interagente. Tale sistema è descritto esattamente dalla funzione d'onda antisimmetrica a singolo determinante (di Slater) degli orbitali di spin.

Introduciamo perciò un sistema a  $N$  elettroni non interagenti, sottoposto ad una funzione potenziale esterna  $v_{KS}$  (per ora ignota), con hamiltoniano  $\hat{H}_{KS}$  e densità  $\rho_{KS}$ .

Indichiamo con  $\phi_{KS}$  la funzione d'onda dello stato fondamentale del sistema non interagente (assunto non degenerare):

$$\phi_{KS}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (5.65)$$

con  $\varphi_i$  detti *orbitali di Kohn-Sham*.

Applicato l'hamiltoniano di Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{KS}(\vec{r}_i) \quad (5.66)$$

al determinante di Slater, esattamente come dimostrato in Hartree-Fock nella sezione 2.3, l'equazione di Schrödinger iniziale si riduce alle equazioni di Fock a singolo orbitale di spin:

$$\hat{f}_{KS} \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (5.67)$$

ove

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_{KS}. \quad (5.68)$$

La densità elettronica è:

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (5.69)$$

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

Il sistema non interagente soddisfa l'ipotesi 2 del primo teorema di Hohenberg-Kohn (con operatore  $\hat{U}$  nullo), per cui per ogni funzione potenziale  $v_{KS}$  è associata un'unica densità  $\rho_{KS}$ . Conseguentemente, per il primo teorema di H-K, ogni osservabile del sistema è determinata da  $\rho_{KS}$ . Come in (5.29), è possibile definire anche per questo sistema il funzionale di energia di Kohn-Sham per questo sistema:

$$E_{v_{KS}}[\rho_{KS}] = K_{KS}[\rho_{KS}] + \int d\vec{r} v_{KS} \rho_{KS}(\vec{r}) \quad (5.70)$$

con energia cinetica di Kohn-Sham descritta da

$$K_{KS}[\rho_{KS}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle. \quad (5.71)$$

Il funzionale di energia di K-S contiene, appunto, un caso particolare di  $F_{HK}[\rho]$  - definito da (5.31) - nel caso di  $\hat{U}$  nullo.

Applichiamo perciò il secondo teorema di Hohenberg-Kohn al sistema non interagente. Per minimizzare il funzionale, risolviamo l'equazione di Eulero-Lagrange:

$$\frac{\delta}{\delta \rho_{KS}} \left[ E_{v_{KS}}[\rho_{KS}] - \mu_{KS} \left( \int d\vec{r} \rho_{KS}(\vec{r}) - N \right) \right] = \frac{\delta K_{KS}[\rho_{KS}]}{\delta \rho_{KS}} + v_{KS} - \mu_{KS} = 0 \quad (5.72)$$

con  $\mu_{KS}$  moltiplicatore di Lagrange, utilizzato per garantire il vincolo di integrazione a  $N$  della densità elettronica.

Ritorniamo al sistema interagente a  $N$  elettroni descritto dal funzionale di energia (5.30) con funzionale universale esplicitato nella (5.31).

Esplicitiamo il funzionale universale  $F_{HK}$ , già espresso nella (5.31), definendo per il sistema il *funzionale di energia di correlazione-scambio*:

$$E_{XC}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - K_{KS}[\rho]. \quad (5.73)$$

Visto il funzionale di energia del sistema interagente, troviamo il suo stato fondamentale applicando il principio variazionale (5.35).

Applichiamo l'*ipotesi di Kohn-Sham* per cui, per qualunque densità dello stato fondamentale del sistema interagente, esiste un sistema non interagente con la stessa densità elettronica dello stato fondamentale. L'equazione di Eulero-Lagrange per il sistema interagente diviene:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[ E_v[\rho] - \mu \left( \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right) \right] = \frac{\delta K_{KS}[\rho]}{\delta \rho} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} + v(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (5.74)$$

CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

Indicando per brevità:

$$v_{XC}([\rho], \vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5.75)$$

e confrontando le equazioni di Eulero-Lagrange per il sistema non interagente (5.72) e per il sistema interagente (5.74), troviamo che esse sono risolte - per la stessa densità - avendo per funzione potenziale del sistema non interagente  $v_{KS}$ :

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{XC}([\rho], \vec{r}). \quad (5.76)$$

Sostituendo la definizione del funzionale universale data da (5.73), possiamo ricavare il funzionale di energia del sistema a  $N$  elettroni interagente:

$$\begin{aligned} E_v[\rho(\vec{r})] &= K_{KS}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} v \rho(\vec{r}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \vec{\nabla}_i^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC} - \\ &\quad \sum_i^N \sum_A^M \int \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (5.77)$$

che dovremo poi minimizzare con l' equazione di Eulero-Lagrange. Nella (5.77),  $v$  è il potenziale coulombiano attrattivo tra ciascuno degli  $N$  elettroni e degli  $M$  nuclei, ognuno di carica  $Z_A$  per un particolare  $A$  degli  $M$  nuclei.

Tenendo conto del vincolo sugli orbitali elettronici

$$\int d\vec{r} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (5.78)$$

il problema variazionale diviene:

$$\delta[E[\rho(\vec{r})] - \sum_{i,j}^N \epsilon_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij})] = 0 \quad (5.79)$$

dove  $\epsilon_{ij}$  sono i moltiplicatori di Lagrange associati alla condizione (5.78).

In completa analogia con le Equazioni di Hartree-Fock, ottenute a seguito dell'applicazione del principio variazionale sull'hamiltoniano (2.9), seguono le cosiddette *Equazioni di Kohn-Sham non canoniche*:

$$\hat{h} |\varphi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} |\varphi_j\rangle. \quad (5.80)$$

CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

I moltiplicatori di Lagrange  $\epsilon_{ij}$  sono coefficienti appartenenti ad una matrice hermitiana che può essere diagonalizzata mediante un operatore unitario. La trasformazione unitaria lascia invariata la densità elettronica, l'operatore hamiltoniano  $\hat{h}$  e il determinante (5.65), di modo che segua la *forma canonica delle Equazioni di Kohn-Sham*:

$$\hat{h} |\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle. \quad (5.81)$$

In (5.81),  $\hat{h}$  è definito come segue:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \quad (5.82)$$

ove

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_U(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \quad (5.83)$$

con

$$v_U = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (5.84)$$

$$v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (5.85)$$

e con  $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_N$  gli autovalori di energia degli orbitali di Kohn-Sham a singolo elettrone.

Dimostriamo adesso che dalla (5.79) si può ricavare la (5.80) realizzando la minimizzazione vincolata.

Dimostrazione:

Riprendiamo le definizioni dei diversi termini del funzionale di energia già dati nella (5.77). Appliciamo, dunque, la variazione su ogni singolo termine come indicato nella (5.79). Poiché la densità  $\rho = \rho_{KS}$  può essere espressa univocamente in funzione degli orbitali di Kohn-Sham, possiamo riscrivere il funzionale da minimizzare della (5.78) in funzione dell'insieme degli  $N$  orbitali di Kohn-Sham  $\{|\varphi\rangle\}$ . Ritorniamo perciò alla dipendenza funzionale delle componenti dell'energia dall'insieme degli orbitali di Kohn-Sham. Utilizzeremo per brevità in questi conti la notazione di Dirac.

Innanzitutto notiamo, vista la (5.69), che:

$$\delta\rho(\vec{r}) = 2Re \left[ \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\vec{r}) \delta\varphi_i(\vec{r}) \right]. \quad (5.86)$$

Partiamo dall'energia cinetica  $K_{KS}[\varphi]$  del sistema:

$$\delta K_{KS}[\varphi] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \{ \langle \delta\varphi_i | \vec{\nabla}_i^2 | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \vec{\nabla}_i^2 | \delta\varphi_i \rangle \} = -Re \left[ \sum_{i=1}^N \{ \langle \delta\varphi_i | \vec{\nabla}_i^2 | \varphi_i \rangle \} \right]. \quad (5.87)$$

CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

Proseguiamo con il potenziale nucleare  $V[\varphi]$ :

$$\delta V[\varphi] = \sum_{i=1}^N \{ \langle \delta\varphi_i | v | \varphi_i \rangle + \langle \delta\varphi_i | v | \varphi_i \rangle \} = 2Re \left[ \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | v | \varphi_i \rangle \right]. \quad (5.88)$$

Segue il potenziale attrattivo  $U[\varphi]$ :

$$\begin{aligned} \delta U[\varphi] &= \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta(\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') + \delta\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \\ &= \int d\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \int d\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) v_U(\vec{r}) = 2Re \left[ \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | v_U | \varphi_i \rangle \right]. \end{aligned} \quad (5.89)$$

Passiamo adesso al termine di correlazione-scambio:

$$\delta E_{XC}[\varphi] = \int d\vec{r} \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r}) = 2Re \left[ \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | v_{XC} | \varphi_i \rangle \right]. \quad (5.90)$$

In ultimo prendiamo la variazione del vincolo del funzionale:

$$\begin{aligned} \delta \left\{ \sum_{i,j}^N \epsilon_{ij} [\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}] \right\} &= \sum_{i,j=1}^N \epsilon_{ij} [\langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle] = \\ &= \sum_{i,j=1}^N [\epsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \epsilon_{ji}^* \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle] = 2Re \left[ \sum_{i,j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle \right] \end{aligned} \quad (5.91)$$

dove ricordiamo che la matrice dei moltiplicatori di Lagrange è hermitiana ( $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$ ), il che è necessario affinché gli autovalori delle Equazioni di Kohn-Sham assumano valori reali.

Sostituendo i termini esplicitati sopra - (5.87), (5.88), (5.89), (5.90), (5.91) - nella (5.78) ricaviamo che:

$$Re \left\{ - \sum_{i=1}^N \{ \langle \delta\varphi_i | \vec{\nabla}_i^2 | \varphi_i \rangle \} + 2 \sum_{i=1}^N \{ \langle \delta\varphi_i | v | \varphi_i \rangle \} + 2 \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | v_{XC} | \varphi_i \rangle + 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | v_U | \varphi_i \rangle - 2 \sum_{i,j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle \right\} = 0. \quad (5.92)$$

Visto che  $|\delta\varphi_i\rangle$  è arbitraria, la sostituiamo con  $|\delta\varphi_i\rangle i$ , da cui anche la parte immaginaria dell'equazione (5.92) si deve annullare.

Mettendo in comune la sommatoria nell'indice  $i$  e il termine 2, si conclude che possiamo riscrivere questa equazione come:

$$2 \left[ \langle \delta\varphi_i | -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + v + v_U + v_{XC} - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} |\varphi_j\rangle \right] = 0. \quad (5.93)$$

Poiché gli orbitali di Kohn-Sham  $|\varphi_i\rangle$  sono del tutto arbitrari, si ricava:

$$\left[ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + v + v_U + v_{XC} - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \right] |\varphi_j\rangle = 0 \quad (5.94)$$

da cui segue:

$$\left[ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + v + v_U + v_{XC} \right] |\varphi_j\rangle = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} |\varphi_j\rangle \quad (5.95)$$

che corrisponde esattamente la forma non canonica delle Equazioni di Kohn-Sham presentata nella (5.80).

Per la diagonalizzazione della forma non canonica (5.80) il ragionamento da applicare è quello considerato nella sezione 2.4 che porta alla (5.81). Confrontando le equazioni di Kohn-Sham e di Hartree-Fock è evidente che nelle prime è anche incluso il potenziale di correlazione-scambio, assente nel secondo metodo. Il metodo di Kohn-Sham è dunque in principio esatto e l'approssimazione degli autovalori  $\epsilon_i$  dipende dalla bontà della scelta del funzionale di correlazione. Così come visto nel metodo di Hartree-Fock per gli orbitali di spin monoelettronici, anche gli orbitali di Kohn-Sham non hanno alcun particolare significato fisico. Alla stessa maniera di H-F, anche in K-S la funzione d'onda antisimmetrica del sistema data dal determinante di Slater  $\phi_{KS}(\vec{x})$  non è l'esatta funzione d'onda del sistema a  $N$  elettroni. In questo caso, tuttavia, la funzione d'onda permette di ricavare la corretta densità elettronica del sistema  $\rho$ .

Entrambi i metodi, inoltre, sono autoconsistenti.

## 5.7 Cenni sul teorema di Janak

Nel Capitolo 2 abbiamo discusso il Teorema di Koopmans che permette di ricavare l'energia di ionizzazione di un atomo (2.83) come differenza tra l'energia totale del sistema con  $N - 1$  elettroni e a  $N$  elettroni e con  $Z$  protoni. Abbiamo evidenziato che questo teorema non tiene conto degli effetti di riassetto della distribuzione elettronica che il sistema dovrebbe avere per effetto della rimozione di un elettrone.

La definizione di energia del sistema è data dalla (??), in cui è ignorata la correlazione. Ragionamento del tutto analogo si può adottare per l'affinità elettronica data da (2.84).

L'equivalente del Teorema di Koopmans nel metodo Kohn-Sham, è detto Teorema di Janak (1978) [6], con l'operatore di energia estraibile dalla (5.95) (si è assicurato che l'hamiltoniano rimane invariante per trasformazioni unitarie anche per la forma canonica). Esso è un'estensione alla DFT del teorema dello "stato di transizione" applicato da Slater nel metodo  $X_\alpha$  o di *Hartree-Fock-Slater* sulle energie degli stati eccitati.[15]

## 5.8 Differenza tra i termini di correlazione-scambio in Hartree-Fock e in Kohn-Sham

Abbiamo anticipato nel Capitolo 2 che l'energia dello stato fondamentale nel modello H-F debba essere corretta. Ad ogni modo, l'espressione di questa perturbazione non è conosciuta. Nel Capitolo 3 si è suggerita una costruzione dell'energia dello stato fondamentale in termini della densità elettronica che sostituisce all'energia repulsiva iniziale l'espressione di  $U'$  (3.17) che tenga anche conto della correlazione:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - S_{ij}) \longrightarrow U'. \quad (5.96)$$

In (3.17) la densità elettronica  $\rho(\vec{r}_1)$  è la densità (3.1), ottenuta dal determinante di Slater nel metodo di Hartree-Fock. Poiché sappiamo che il determinante di Slater non è la funzione d'onda esatta per il sistema a  $N$  elettroni, anche la densità  $\rho(\vec{r}_1)$  è approssimata. La correzione dell'energia non può essere tuttavia realizzata automaticamente, poiché occorrono dei presupposti che legittimino il passaggio dalla descrizione dell'energia in termini della funzione d'onda alla densità elettronica.

Nel Modello di Kohn-Sham, questa sostituzione è supportata dai teoremi di Hohenberg-Kohn. In K-S, perciò, a differenza di H-F,  $\rho(\vec{r}_1)$  è esattamente la densità del sistema a  $N$  elettroni. Possiamo allora applicare la trattazione proposta nel Capitolo 3: riprendiamo la (5.73) ricordando che la buca di correlazione-scambio è scomposta nella somma delle due buche separate (3.18):

$$E_X^{KS} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1) h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (5.97)$$

$$E_C^{KS} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1) h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (5.98)$$

con

$$E_{XC}^{KS} = E_X^{KS} + E_C^{KS}. \quad (5.99)$$

Si ricordi la relazione (3.15) che sussiste tra la buca di correlazione-scambio e il fattore di correlazione. Riprese allora la (5.77), l'energia dello stato fondamentale nel modello

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

Kohn-Sham diventa:

$$E = K_{KS} + \int d\vec{r} \rho(\vec{r})v + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + E_{XC}^{KS}. \quad (5.100)$$

Nel modello di Kohn-Sham, le buche di Coulomb e Fermi permettono di correggere l'espressione del potenziale coulombiano repulsivo e dell'energia cinetica.

La scelta del migliore ansatz tra i diversi per le buche permette di trovare l'approssimazione più aderente all'energia esatta del sistema. Tuttavia, non essendo questa nota, non è possibile capire quale ansatz sia da preferire, se non per confronto con i dati sperimentali.

Nel modello di Hartree-Fock, invece, l'energia di correlazione - che nel Capitolo 2 abbiamo indicato come  $E_c$  - deve correggere la scelta approssimata della densità elettronica  $\rho^{HF}(\vec{r}_1) \neq \rho(\vec{r}_1)$  e l'assenza della buca di Coulomb. Riportando in termini della densità elettronica l'energia in H-F:

$$E_{HF} = K_{HF} + \int d\vec{r} \rho^{HF}(\vec{r})v + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho^{HF}(\vec{r}') \rho^{HF}(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + E_c. \quad (5.101)$$

In [1] sono computati i valori di  $E_{HF}$  per alcune semplici molecole.

## Appendice

Definiamo  $F_{LL}[\rho]$  il *funzionale di Lévy-Lieb* per una densità qualunque  $\rho$   $N$ -rappresentabile dello stato fondamentale:

$$F_{LL}[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{K} + \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi_{min}^\rho | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{min}^\rho \rangle \quad (\text{A.1})$$

dove il simbolo  $\min_{\psi \rightarrow \rho}$  indica che tale funzionale è la minimizzazione del valore di aspettazione di  $\langle \hat{K} + \hat{U} \rangle$  per una particolare funzione d'onda antisimmetrica tra tutte quelle associate alla densità  $\rho$ .  $\psi_{min}^\rho$  è la funzione d'onda che minimizza tale valore per la densità  $\rho$ .

Definiamo ulteriormente  $F_{LL}[\rho]$  rispetto alla densità elettronica dello stato fondamentale  $\rho = \rho_0$ ,  $F_{LL}[\rho_0]$ . Indichiamo con  $\psi_{min}^{\rho_0}$  la particolare funzione d'onda che soddisfa la (A.1) per  $\rho_0$ :

$$F_{LL}[\rho_0] = \langle \psi_{min}^{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{min}^{\rho_0} \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Si osservi la notazione diversa adottata per le densità  $N$ -rappresentabili e  $v$ -rappresentabili:  $F_{HK}$  per il funzionale universale per le densità  $v$ -rappresentabili e  $F_{LL}$  per le densità  $N$ -rappresentabili.

Lévy in [10] dimostra i seguenti due teoremi:

- [1] Il funzionale di energia  $E[\rho]$  per una densità  $\rho$   $N$ -rappresentabile è minimizzato da  $E$ :

$$E \leq \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F_{LL}[\rho] \quad (\text{A.3})$$

con  $E$  energia minima dello stato fondamentale.

- [2] Il minimo dell'energia nello stato fondamentale è dato da:

$$E = \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) + F_{LL}[\rho_0] \quad (\text{A.4})$$

con  $\rho_0$  densità elettronica dello stato fondamentale.

---

Dimostrazione:

- [1] Definita  $F_{LL}[\rho]$  per una particolare  $\psi$  associata alla densità  $\rho$   $N$ -rappresentabile, il funzionale di energia  $E[\rho]$ :

$$\int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F_{LL}[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \langle \psi_{min}^\rho | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{min}^\rho \rangle = \langle \psi_{min}^\rho | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_{min}^\rho \rangle. \quad (\text{A.5})$$

## CAPITOLO 5. TEORIA DEL FUNZIONALE DI DENSITÀ

Per il principio variazionale visto nella sezione 1.2 ogni funzionale nella forma (1.5) ammette un minimo di energia che indichiamo, come nell'enunciato,  $E$ :

$$E \leq \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F_{LL}[\rho]. \quad (\text{A.6})$$

[2] Data la definizione della funzione d'onda  $\psi_{min}^{\rho_0}$  in (A.2) associata a  $\rho_0$ , anche per essa vale il principio variazionale:

$$E \leq \langle \psi_{min}^{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_{min}^{\rho_0} \rangle \quad (\text{A.7})$$

Se definiamo  $E$  come segue:

$$E = \langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (\text{A.8})$$

con  $\psi_0$  che deve essere associata a  $\rho_0$ , essendo per definizione la minima energia che può assumere  $E[\rho]$ . Allora per il principio variazionale:

$$\langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi_{min}^{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_{min}^{\rho_0} \rangle. \quad (\text{A.9})$$

Separando gli integrali e utilizzando la definizione di  $F_{LL}[\rho_0]$  data dalla (A.2):

$$\int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) + \langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \psi_0 \rangle \leq \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) + \langle \psi_{min}^{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{min}^{\rho_0} \rangle. \quad (\text{A.10})$$

Segue che anche per i funzionali indipendenti dal potenziale nucleare:

$$\langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi_{min}^{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{min}^{\rho_0} \rangle. \quad (\text{A.11})$$

Tuttavia dalla definizione data per  $\psi_{min}^{\rho_0}$  deve anche valere:

$$\langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \psi_0 \rangle \geq \langle \psi_{min}^{\rho_0} | \hat{K} + \hat{U} | \psi_{min}^{\rho_0} \rangle. \quad (\text{A.12})$$

Poiché contemporaneamente sussistono sia (A.11) sia (A.12), segue che:

$$E = \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) + \langle \psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \psi_0 \rangle. \quad (\text{A.13})$$

---

Con questi due teoremi di Lévy abbiamo dimostrato che l'energia minima dello stato fondamentale è ottenuta per la densità dello stato fondamentale  $N$ -rappresentabile e per la funzione d'onda dello stato fondamentale, le stesse che minimizzano il funzionale di Lévy-Lieb, indipendentemente dal potenziale nucleare.

# Bibliografia

- [1] Evert Jan Baerends and Oleg V Gritsenko. A quantum chemical view of density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(30):5383–5403, 1997.
- [2] Brian Harold Bransden and Charles Jean Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Pearson Education India, 2003.
- [3] Thomas L Gilbert. Hohenberg-kohn theorem for nonlocal external potentials. *Physical Review B*, 12(6):2111, 1975.
- [4] Eberhard KU Gross and Reiner M Dreizler. *Density functional theory*, volume 337. Springer Science & Business Media, 2013.
- [5] John E Harriman. Orthonormal orbitals for the representation of an arbitrary density. *Physical Review A*, 24(2):680, 1981.
- [6] James F Janak. Proof that  $\frac{\partial e}{\partial n_i} = \varepsilon$  in density-functional theory. *Physical Review B*, 18(12):7165, 1978.
- [7] Malcolm P Kennett. *Essential statistical physics*. Cambridge University Press, 2020.
- [8] Wolfram Koch and Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [9] Tjalling Koopmans. Sull'assegnazione di funzioni d'onda e autovalori ai singoli elettroni di un atomo. *Physica*, 1(1-6):104–113, 1934.
- [10] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979.
- [11] Mel Levy. Electron densities in search of hamiltonians. *Physical Review A*, 26(3):1200, 1982.
- [12] Elliott H Lieb. Density functionals for coulomb systems. *Inequalities: Selecta of Elliott H. Lieb*, pages 269–303, 2002.

## BIBLIOGRAFIA

- [13] Robert G. Littlejohn. The thomas-fermi model. 30, Spring 2020.
- [14] Robert G Parr and Weitao Yang. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, 46(1):701–728, 1995.
- [15] John C Slater. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In *Advances in quantum chemistry*, volume 6, pages 1–92. Elsevier, 1972.
- [16] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [17] Roberto Zucchini. *Quantum Statistical Mechanics: lecture notes*.
- [18] Roberto Zucchini. Quantum mechanics: lecture notes. *Lectures delivered at the University of Bologna in*, 2020.
- [19] Roberto Zucchini and Alessandro Di Giulio. Modello di thomas-fermi.