

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Teoria del funzionale di densità

Relatore:
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:
Pietro Falzoni

Anno Accademico 2020/2021

Sommario

La teoria del funzionale di densità (DFT) è una teoria quantistica che trova importanti applicazioni nei campi della fisica atomica, molecolare, dello stato solido e nucleare. La DFT costituisce un metodo grazie al quale, senza perdita di rigore, si può esprimere la teoria quantistica degli stati fondamentali in termini della densità elettronica $n(\mathbf{x})$ come variabile base, al posto della funzione d'onda $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$. La restrizione agli stati fondamentali è quello che rende la teoria valida, in quanto il principio di minima energia per questi stati gioca un ruolo fondamentale. La teoria del funzionale di densità offre un pratico schema computazionale, fornito dalle equazioni di Kohn-Sham. Queste equazioni sono simili a quelle di Hartree-Fock, tuttavia includono sia gli effetti di scambio che di correlazione.

La teoria trova le sue radici nel modello di Thomas-Fermi sviluppato nel 1927 per la descrizione degli elettroni attorno al nucleo atomico, ed è stata formulata nelle pubblicazioni di Kohn, Hohenberg e Sham nei primi anni '60.

I primi due capitoli contengono solamente materiale di base, l'esposizione della teoria del funzionale di densità inizia con il capitolo terzo.

Indice

Introduzione	2
1 Il metodo variazionale	4
1.1 Stati eccitati	8
2 Metodo Hartree-Fock	10
2.1 Metodo Hartree-Fock ristretto	15
3 Modello di Thomas-Fermi	18
3.1 Gas di elettroni in un metallo	18
3.2 Equazione di Thomas-Fermi	20
3.3 Energia nell'atomo di Thomas-Fermi	27
4 Teoria del funzionale di densità	36
4.1 Teoremi di Hohenberg-Kohn	38
4.2 v - e N -rappresentabilità di una densità elettronica	42
4.3 Formulazione della ricerca vincolata di Levy	44
4.4 Approssimazione di Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac	47
5 Metodo di Kohn e Sham	55
5.1 Equazioni di Kohn-Sham	55
5.2 Funzionale dell'energia cinetica	60
5.3 Approssimazione di densità locale e $X\alpha$	62
Bibliografia	66

Introduzione

La teoria del funzionale di densità si basa su un approccio completamente diverso rispetto ai metodi classici di fisica della materia e chimica quantistica, come ad esempio il metodo Hartree-Fock. In genere questi metodi possono essere applicati a sistemi con un ridotto numero di elettroni (come piccole molecole o atomi), in quanto la loro grandezza fondamentale è la funzione d'onda totale del sistema $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ che per un sistema di N elettroni dipende quindi da $3N$ variabili. Nella DFT la grandezza fondamentale è la densità elettronica $n(\mathbf{x})$ che dipende solamente da tre variabili, indipendentemente dal numero di elettroni del sistema.

Il punto di partenza di sviluppo della teoria si trova nel modello di Thomas-Fermi (1927) e nelle successive estensioni dovute a Dirac (1930) e von Weizsäcker (1935), dove l'energia dello stato fondamentale viene espressa in termini della sola densità. Dal primo modello si ricava l'equazione di Thomas-Fermi, un'equazione differenziale di secondo ordine la cui soluzione descrive la densità elettronica in un atomo. Questa equazione viene detta universale in quanto non presenta al suo interno nessuna costante fisica fondamentale. La risoluzione analitica è complicata e, senza l'utilizzo di condizioni iniziali, non è possibile ricavare una soluzione fisicamente utile.

Questi modelli hanno suscitato interesse dato che l'utilizzo del funzionale di densità permette una drastica riduzione dei gradi di libertà ed hanno portato, nel 1964, alla formulazione di due importanti teoremi da parte di Hohenberg e Kohn.

Questi affermano che è possibile fornire una rappresentazione esatta delle proprietà dello stato fondamentale di un sistema multielettronico non relativistico grazie alla sola densità. I teoremi garantiscono la possibilità di calcolare la densità dello stato fondamentale di un sistema senza ricorrere all'equazione di Schrödinger, utilizzando invece, un principio variazionale che presenta come unica variabile la densità. Per un dato sistema di particelle interagenti immerse in un campo esterno $v(\mathbf{x})$, l'energia e la densità dello stato fondamentale sono ricavate dalla minimizzazione del funzionale energetico

$$E_N[n, v] = K_N[n] + U_N[n] + \int d^3\mathbf{x} v(\mathbf{x})n(\mathbf{x}),$$

dove il contributo cinetico $K_N[n]$ e il potenziale $U_N[n]$ sono funzionali universali della densità $n(\mathbf{x})$, e quindi non dipendono dal potenziale esterno.

La teoria di Hohenberg-Kohn, tuttavia, non fornisce un metodo pratico per la costruzione esplicita di questi funzionali. Una loro prima approssimazione si ottiene con la teoria del gas omogeneo di elettroni che però, impiegata nel principio variazionale fornito da Hohenberg-Kohn

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[E_N[n, v] - \mu \left(\int d^3 \mathbf{x} n(\mathbf{x}) - N \right) \right] = 0$$

restituisce dei risultati insufficienti. Questo è dovuto maggiormente ad una rappresentazione inappropriata dell'energia cinetica $K_N[n]$.

Solamente con l'approccio introdotto da Kohn e Sham (1965) è stato possibile calcolare le proprietà di sistemi multielettronici con una precisione confrontabile con i risultati di altri metodi o esperimenti. Storicamente il metodo Kohn-Sham trova le sue radici nel metodo Hartree-Fock e $X\alpha$, i quali sono, come il metodo Kohn-Sham stesso, metodi autoconsistenti. Lo schema KS rappresenta un miglioramento del metodo Hartree-Fock e $X\alpha$ poiché include esattamente gli effetti di correlazione.

Capitolo 1

Il metodo variazionale

Il problema alla base della teoria quantistica è la soluzione del problema agli autovalori di Hamiltoniani di sistemi rilevanti. La teoria perturbativa è utile nel caso in cui l'Hamiltoniano esatto del sistema possa essere decomposto come la somma di una parte imperturbata e di una energia di perturbazione. La teoria variazionale si applica quando non è possibile scomporre l'Hamiltoniano del sistema in due contributi. Risulta di notevole utilità nello studio di sistemi fortemente correlati, come atomi e molecole a multielettroni e solidi cristallini, per i quali lo stato fondamentale differisce ampiamente da quello perturbativo che si verifica in assenza della forte interazione sottostante. L'idea alla base del metodo variazionale è di costruire un funzionale dai ket dello spazio di Hilbert del sistema, i cui ket critici siano soluzione del problema agli autovalori dell'Hamiltoniano del sistema stesso. Un ottimo candidato è il funzionale dell'energia:

$$\mathcal{E}[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (1.1)$$

definito per qualsiasi ket $|\phi\rangle$ non nullo e non necessariamente normalizzato. Fisicamente il funzionale corrisponde al valore medio dell'energia del sistema quando quest'ultimo si trova nello stato $|\phi\rangle / \langle \phi | \phi \rangle^{\frac{1}{2}}$. Un ket non nullo $|\bar{\phi}\rangle$ è critico per $\mathcal{E}[\phi]$ se la prima variazione di quest'ultimo si annulla in $|\bar{\phi}\rangle$,

$$\delta\mathcal{E}[\bar{\phi}] = 0. \quad (1.2)$$

Questo avviene quando $|\bar{\phi}\rangle$ soddisfa l'equazione non lineare

$$\hat{H} |\bar{\phi}\rangle - |\bar{\phi}\rangle \mathcal{E}[\bar{\phi}] = 0. \quad (1.3)$$

Dimostrazione. La variazione di $\mathcal{E}[\phi]$ per una variazione infinitesima $|\delta\phi\rangle$ di $|\phi\rangle$ è

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{E}[\phi] &= \frac{1}{\langle\phi|\phi\rangle} (\langle\delta\phi|\widehat{H}|\phi\rangle + \langle\phi|\widehat{H}|\delta\phi\rangle) - \frac{\langle\phi|\widehat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle^2} (\langle\delta\phi|\phi\rangle + \langle\phi|\delta\phi\rangle) \\
&= \frac{1}{\langle\phi|\phi\rangle} \left[\langle\delta\phi| \left(\widehat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \frac{\langle\phi|\widehat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \right) + \left(\langle\phi|\widehat{H} - \frac{\langle\phi|\widehat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} |\delta\phi\rangle \right) \right] \quad (1.4) \\
&= \frac{2}{\langle\phi|\phi\rangle} \mathbf{Re}[\langle\delta\phi| (\widehat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi])].
\end{aligned}$$

Imponiamo ora $\delta\mathcal{E} = 0$ per $|\delta\phi\rangle$ arbitrario. Dalla (1.4) si ottiene

$$\mathbf{Re}[\langle\delta\phi| (\widehat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi])] = 0. \quad (1.5)$$

Poiché $|\delta\phi\rangle$ è arbitrario, si può sostituire con $|\delta\phi\rangle i$, ottenendo in modo analogo a (1.5)

$$\mathbf{Im}[\langle\delta\phi| (\widehat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi])] = 0. \quad (1.6)$$

Combinando (1.5) e (1.6) otteniamo

$$\langle\delta\phi| (\widehat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi]) = 0. \quad (1.7)$$

Essendo $|\delta\phi\rangle$ arbitrario, la (1.3) segue.

Dall'equazione (1.3) segue che un ket $|\bar{\phi}\rangle$ è un autoket di \widehat{H} quando è un ket critico di $\mathcal{E}[\phi]$.

Dimostrazione. Si supponga che $|\bar{\phi}\rangle$ sia un ket critico di $\mathcal{E}[\phi]$ e che quindi risolva (1.3). Impostando

$$w = \mathcal{E}[\bar{\phi}], \quad (1.8)$$

l'equazione (1.3) assume la forma

$$\widehat{H}|\bar{\phi}\rangle - |\bar{\phi}\rangle w = 0. \quad (1.9)$$

Così, $|\bar{\phi}\rangle$ è un autoket di $\mathcal{E}[\phi]$ appartenente all'autovalore w .

Si supponga al contrario, che $|\bar{\phi}\rangle$ sia un autoket di $\mathcal{E}[\phi]$ con autovalore w . Allora,

$$\hat{H} |\bar{\phi}\rangle - |\bar{\phi}\rangle w = 0. \quad (1.10)$$

Da questa relazione segue

$$w = \frac{\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle}{\langle \bar{\phi} | \bar{\phi} \rangle} = \mathcal{E}[\bar{\phi}] \quad (1.11)$$

Inserendo (1.11) in (1.10) si trova che $|\bar{\phi}\rangle$ risolve (1.3) e quindi costituisce un ket critico di $\mathcal{E}[\phi]$.

In questo modo, risolvere il problema agli autovalori di \hat{H} è equivalente a trovare i ket critici di $\mathcal{E}[\phi]$.

In generale i ket critici di $\mathcal{E}[\phi]$ possono corrispondere a un punto di massimo, minimo o di sella di $\mathcal{E}[\phi]$ nello spazio dei ket. Un ket critico $|\bar{\phi}\rangle$ minimizza $\mathcal{E}[\phi]$ se la seconda variazione di $\mathcal{E}[\phi]$ in $|\bar{\phi}\rangle$ è definita positiva,

$$\delta^2 \mathcal{E}[\bar{\phi}] \geq 0. \quad (1.12)$$

Questo avviene nel caso in cui $|\bar{\phi}\rangle$ sia un autoket di \hat{H} appartenente all'autovalore energetico w_0 più basso.

Dimostrazione. Dalla (1.4), la seconda variazione di $\mathcal{E}[\phi]$ per una variazione infinitesima $|\delta\phi\rangle$ di $|\phi\rangle$ si può scrivere

$$\begin{aligned} \delta^2 \mathcal{E}[\phi] &= -\frac{2(\langle \delta\phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta\phi \rangle)}{\langle \phi | \phi \rangle^2} \mathbf{Re}[\langle \delta\phi | (\hat{H} | \phi \rangle - | \phi \rangle \mathcal{E}[\phi])] \\ &+ \frac{2}{\langle \phi | \phi \rangle} \mathbf{Re}[\langle \delta\phi | (\hat{H} | \delta\phi \rangle - | \delta\phi \rangle \mathcal{E}[\phi] - | \phi \rangle \delta \mathcal{E}[\phi])] \\ &= \frac{2}{\langle \phi | \phi \rangle} (\langle \delta\phi | \hat{H} | \delta\phi \rangle - \langle \delta\phi | \delta\phi \rangle \mathcal{E}[\phi]) - \frac{4 \mathbf{Re}(\langle \delta\phi | \phi \rangle)}{\langle \phi | \phi \rangle} \delta \mathcal{E}[\phi] \end{aligned} \quad (1.13)$$

Quando $|\bar{\phi}\rangle$ è un ket critico di \hat{H} vale la (1.2), quindi

$$\delta^2 \mathcal{E}[\bar{\phi}] = \frac{2}{\langle \bar{\phi} | \bar{\phi} \rangle} (\langle \delta\phi | \hat{H} | \delta\phi \rangle - \langle \delta\phi | \delta\phi \rangle \mathcal{E}[\bar{\phi}]) \quad (1.14)$$

Si supponga ora che $|\bar{\phi}\rangle$, come autoket di \hat{H} , appartenga all'autovalore dell'energia w_0 di \hat{H} più basso. Allora, poiché $\mathcal{E}[\bar{\phi}] = w_0$ dalla (1.8),

$$\delta^2 \mathcal{E}[\bar{\phi}] = \frac{2}{\langle \bar{\phi} | \bar{\phi} \rangle} (\langle \delta\phi | \hat{H} | \delta\phi \rangle - \langle \delta\phi | \delta\phi \rangle w_0) \quad (1.15)$$

Sia $|n\rangle$ una base ortonormale di autoket di \hat{H} parametrizzata da un set di numeri quantici discreti n , quindi si ha

$$\langle n' | n \rangle = \delta_{n',n}, \quad (1.16)$$

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{1} \quad (1.17)$$

e inoltre

$$\hat{H} |n\rangle = |n\rangle w_n. \quad (1.18)$$

Utilizzando (1.17) e l'espansione spettrale di \hat{H} ,

$$\hat{H} = \sum_n |n\rangle w_n \langle n|, \quad (1.19)$$

la (1.15) può essere riscritta come

$$\begin{aligned} \langle \delta\phi | \hat{H} | \delta\phi \rangle - \langle \delta\phi | \delta\phi \rangle w_0 &= \langle \delta\phi | \sum_n |n\rangle w_n \langle n| | \delta\phi \rangle - \langle \delta\phi | \sum_n |n\rangle \langle n| | \delta\phi \rangle w_0 \\ &= \sum_n |\langle \delta\phi | n \rangle|^2 (w_n - w_0) \geq 0. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Utilizzando la (1.20) in (1.15) segue la (1.12).

Per determinare approssimativamente l'autovalore dell'energia più basso e gli autoket associati si procede come segue. Si seleziona un ket di prova $|\phi(\alpha)\rangle$ dipendente da un set di uno o più parametri α_i e considerando la funzione

$$f(\alpha) = \mathcal{E}[\phi(\alpha)], \quad (1.21)$$

si ricercano i valori $\bar{\alpha}$ dei parametri che risolvono

$$\frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha_i} = 0. \quad (1.22)$$

Nel caso in cui questa equazione presenti una varietà di soluzioni $\bar{\alpha}$, si selezionano quelle che restituiscono il più basso valore di $f(\alpha)$. Questo forma una sottovarietà di soluzioni $\bar{\alpha}^0$. Allora, $f(\bar{\alpha}^0)$ costituisce il valore approssimato dell'autovalore energetico più basso w_0 , mentre i ket $|\phi(\bar{\alpha}^0)\rangle$ sono le approssimazioni degli autoket dell'energia appartenenti a w_0 . L'esistenza di diverse soluzioni $\bar{\alpha}^0$ e l'indipendenza lineare dei corrispondenti autoket $|\phi(\bar{\alpha}^0)\rangle$ indica la degenerazione di w_0 . L'efficacia di questo metodo risiede nella capacità di scegliere in modo accurato il ket di prova $|\phi(\alpha)\rangle$.

1.1 Stati eccitati

Il metodo variazionale può essere adattato per la determinazione di autovalori ed autoket energetici più alti del livello fondamentale. Si numerino gli autovalori dell'energia in ordine crescente, $w_0 < w_1 < w_2 < \dots$. Si supponga che gli autovalori dell'energia w_i siano noti per $i \leq p$ e che un set ortonormale di autoket dell'energia $|n\rangle$ corrispondenti a questi sia determinato. Allora

$$\widehat{H} |n\rangle = |n\rangle w_n. \quad (1.23)$$

dove $w_n = w_i$ per alcuni $i \leq p$ e inoltre

$$\langle n' | n \rangle = \delta_{n',n}, \quad (1.24)$$

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \widehat{P}_p \quad (1.25)$$

dove \widehat{P}_p è il proiettore ortogonale sul sottospazio dei ket generato dagli autoket appartenenti agli autovalori w_i con $i \leq p$. Un ket $|\phi\rangle$ è di energia maggiore di w_p se è ortogonale a tutti i ket $|n\rangle$, ovvero

$$\widehat{P}_p |\phi\rangle = 0 \quad (1.26)$$

Si consideri ora il funzionale $\mathcal{E}_p[\phi]$ definito da (1.1), ma con la restrizione che $|\phi\rangle$ sia ad energia superiore di w_p e si proceda come in precedenza. Un ket $|\bar{\phi}\rangle$ con energia maggiore di w_p è critico se soddisfa la condizione variazionale (1.2) o, equivalentemente, la (1.3). Risolvere l'equazione (1.3) corrisponde a trovare l'autovalore dell'energia nello spazio

dei ket con energia maggiore di w_p . Un ket $|\bar{\phi}\rangle$ appartenente a questo spazio che, in quanto autoket di \hat{H} , appartiene all'autovalore più basso, ovvero w_{p+1} , soddisfa (1.12) e quindi minimizza $\mathcal{E}_p[\phi]$. Nuovamente possiamo calcolare approssimativamente w_{p+1} e i corrispondenti autoket selezionando un ket di prova $|\phi(\alpha)\rangle$ di energia superiore a w_p dipendente dai parametri α_i e minimizzando la funzione $f_p(\alpha) = \mathcal{E}[\phi(\alpha)]$. In questo caso, tuttavia, la precisione del calcolo non è buona come nel caso del livello fondamentale, in quanto gli autoket $|n\rangle$ tipicamente non sono noti, ma solamente approssimati e di conseguenza la condizione (1.26) è rispettata in modo approssimativo dal ket di prova.

Capitolo 2

Metodo Hartree-Fock

Il metodo Hartree-Fock è un'approssimazione per determinare gli autovalori e le autofunzioni dell'energia di un sistema quantistico di molte particelle identiche in mutua interazione.

Si consideri un sistema formato da N elettroni il cui Hamiltoniano ha la struttura

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{H}_i^{(1)} + \sum_{i,j,i<j}^N \hat{H}_{ij}^{(2)}, \quad (2.1)$$

dove $\hat{H}_i^{(1)}$ è l'operatore corrispondente alla somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale della particella i e $\hat{H}_{ij}^{(2)}$ è l'operatore che esprime l'energia d'interazione di due particelle.

Il metodo Hartree-Fock si basa sul metodo variazionale. La forma dello stato di prova Ψ è approssimato come il prodotto antisimmetrico di N orbitali di spin $\psi_i(\mathbf{x})$, ognuno prodotto di un orbitale spaziale $\phi_k(\mathbf{r})$ e di una funzione dello spin $\sigma(s) = \alpha(s)$ o $\beta(s)$: il determinante di Slater

$$\begin{aligned} \Psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

L'approssimazione di Hartree-Fock costituisce un metodo per trovare gli orbitali ortonormali ψ_i in modo da minimizzare (1.1) per questa forma di Ψ . L'integrale di normalizzazione $\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle$ è uguale a 1 e il valore di aspettazione dell'energia è dato dalla formula

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \widehat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\
&= \sum_i^N \langle \psi_i | \widehat{H}^{(1)} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \psi_j \rangle - \langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \psi_i \rangle) \\
&= \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - S_{ij}),
\end{aligned} \tag{2.3}$$

dove

$$H_i = \langle \psi_i | \widehat{H}^{(1)} | \psi_i \rangle = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \tag{2.4}$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \psi_j \rangle = \int \int \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \tag{2.5}$$

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \psi_i \rangle = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \tag{2.6}$$

Questi integrali sono reali e si ha $J_{ij} \geq S_{ij} \geq 0$. J_{ij} prende il nome di integrale di Coulomb mentre S_{ij} integrale di scambio. Grazie all'importante uguaglianza

$$J_{ii} = S_{ii} \tag{2.7}$$

è stato possibile rimuovere la condizione $i < j$ nella seconda sommatoria di (2.3).

La minimizzazione di (2.3) è soggetta alla condizione di ortonormalizzazione

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}, \tag{2.8}$$

risulta quindi utile l'introduzione di un moltiplicatore di Lagrange λ_{ij} , il quale deve soddisfare $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}^*$. Si deve quindi risolvere l'equazione variazionale

$$\delta \left[\langle \Psi_{HF} | \widehat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \sum_{ij}^N \lambda_{ji} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0, \tag{2.9}$$

la quale, utilizzando (2.3) restituisce l'equazione di Hartree-Fock

$$\widehat{H}^{(1)} |\psi_i\rangle + \sum_j^N (\langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle |\psi_j\rangle - \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle |\psi_i\rangle) = \sum_j^N |\psi_j\rangle \lambda_{ji} \quad (2.10)$$

$$\widehat{F}\psi_i(\mathbf{x}) = \sum_j^N \lambda_{ji} \psi_j(\mathbf{x}),$$

dove \widehat{F} prende il nome di operatore di Fock

$$\widehat{F} = \widehat{H}^{(1)} + \widehat{g} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + \widehat{g} \quad (2.11)$$

all'interno del quale l'operatore di Coulomb-scambio $\widehat{g}(x_i)$ è dato da

$$\widehat{g} = \widehat{j} - \widehat{s} \quad (2.12)$$

con

$$\widehat{j}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N \int \psi_j^*(\mathbf{x}_2)\psi_j(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}f(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2 \quad (2.13)$$

e

$$\widehat{s}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N \int \psi_j^*(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2. \quad (2.14)$$

Dimostrazione. Dalla (2.9) utilizzando la seconda riga di (2.3) si ha

$$\begin{aligned}
& \delta \left[\langle \Psi_{HF} | \widehat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \sum_{ij} \lambda_{ji} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = \sum_i^N (\langle \delta \psi_i | \widehat{H}^{(1)} | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | \widehat{H}^{(1)} | \delta \psi_i \rangle) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \delta \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \langle \delta \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \delta \psi_i \rangle | \psi_j \rangle \\
& + \langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \delta \psi_j \rangle - \langle \delta \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \psi_i \rangle - \langle \psi_i | \langle \delta \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \psi_i \rangle \\
& - \langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \delta \psi_j \rangle | \psi_i \rangle - \langle \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \delta \psi_i \rangle) - \sum_{ij}^N \lambda_{ji} (\langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle).
\end{aligned} \tag{2.15}$$

si noti che questa espressione è esprimibile come la somma di due contributi, di cui uno il complesso coniugato dell'altro. Quindi la (2.9) diventa

$$\begin{aligned}
& \delta \left[\langle \Psi_{HF} | \widehat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = \sum_i^N 2\mathbf{Re} \langle \delta \psi_i | \widehat{H}^{(1)} | \psi_i \rangle \\
& + \sum_{i,j}^N \mathbf{Re} (\langle \delta \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \psi_j \rangle + \langle \delta \psi_j | \langle \psi_i | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \psi_i \rangle \\
& - \langle \delta \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \psi_i \rangle + \langle \delta \psi_j | \langle \psi_i | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \psi_j \rangle) \\
& - \sum_{ij}^N \lambda_{ji} (\langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle) = 2\mathbf{Re} \left[\sum_i^N \langle \delta \psi_i | \widehat{H}^{(1)} | \psi_i \rangle \right. \\
& \left. + \sum_{i,j}^N (\langle \delta \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_i \rangle | \psi_j \rangle - \langle \delta \psi_i | \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} | \psi_j \rangle | \psi_i \rangle) - \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle \right].
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Si ottiene così l'equazione

$$\begin{aligned}
2\mathbf{Re}\left\{ \sum_i^N \langle \delta\psi_i | \left[\widehat{H}^{(1)} |\psi_i\rangle + \sum_j^N (\langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_i\rangle |\psi_j\rangle \right. \right. \\
\left. \left. - \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_j\rangle |\psi_i\rangle) - \sum_j^N |\psi_j\rangle \lambda_{ji} \right] \right\} = 0,
\end{aligned} \tag{2.17}$$

ed essendo $|\delta\psi_i\rangle$ arbitrario, lo si può sostituire con $|\delta\psi_i\rangle i$, ottenendo in modo analogo

$$\begin{aligned}
2\mathbf{Im}\left\{ \sum_i^N \langle \delta\psi_i | \left[\widehat{H}^{(1)} |\psi_i\rangle + \sum_j^N (\langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_i\rangle |\psi_j\rangle \right. \right. \\
\left. \left. - \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_j\rangle |\psi_i\rangle) - \sum_j^N |\psi_j\rangle \lambda_{ji} \right] \right\} = 0.
\end{aligned} \tag{2.18}$$

La (2.17) e (2.18) implicano

$$\begin{aligned}
\sum_i^N \langle \delta\psi_i | \left[\widehat{H}^{(1)} |\psi_i\rangle + \sum_j^N (\langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_i\rangle |\psi_j\rangle \right. \\
\left. - \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_j\rangle |\psi_i\rangle) - \sum_j^N |\psi_j\rangle \lambda_{ji} \right] = 0.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Sfruttando nuovamente l'arbitrarietà di $|\delta\psi_i\rangle$ si ha

$$\widehat{H}^{(1)} |\psi_i\rangle + \sum_j^N (\langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_i\rangle |\psi_j\rangle - \langle \psi_j | \widehat{H}^{(2)} |\psi_j\rangle |\psi_i\rangle) - \sum_j^N |\psi_j\rangle \lambda_{ji} = 0, \tag{2.20}$$

la quale corrisponde esattamente all'equazione di Hartree-Fock (2.10).

Moltiplicando (2.10) per ψ_i^* e integrando, si ottiene la formula per le energie degli orbitali

$$\lambda_i = \lambda_{ii} = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle = H_i + \sum_j^N (J_{ij} - S_{ij}), \quad (2.21)$$

sommando in i e confrontando con (2.3) si trova

$$E_{HF} = \sum_i^N \lambda_i - U_N \quad (2.22)$$

dove U_N indica l'energia di repulsione totale tra elettroni

$$U_N = \int \Psi_{HF}^*(\mathbf{x}^N) \left(\sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_{HF}(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - S_{ij}). \quad (2.23)$$

La soluzione di (2.10) si ottiene in modo iterativo, di conseguenza il metodo Hartree-Fock rientra tra i metodi autoconsistenti (*self-consistent field*).

2.1 Metodo Hartree-Fock ristretto

Per un numero pari di elettroni, nel cosiddetto metodo di Hartree-Fock ristretto, gli N orbitali ψ_i sono selezionati in modo da comprendere $N/2$ orbitali del tipo $\phi_k(\mathbf{x})\alpha(s)$ e $N/2$ orbitali del tipo $\phi_k(\mathbf{x})\beta(s)$. L'equazione dell'energia (2.3) diventa

$$E_{HF} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} H_k + \sum_{k,l=1}^{N/2} (2J_{kl} - S_{kl}) \quad (2.24)$$

dove

$$H_k = \int d^3 \mathbf{x} \phi_k^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \phi_k(\mathbf{x}), \quad (2.25)$$

$$J_{kl} = \int \int d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 |\phi_k(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{x_{12}} |\phi_l(\mathbf{x}_2)|^2, \quad (2.26)$$

$$S_{kl} = \int \int d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_1) \frac{1}{x_{12}} \phi_k(\mathbf{x}_2) \phi_l^*(\mathbf{x}_2), \quad (2.27)$$

mentre l'equazione di Hartree-Fock (2.10) diventa

$$\widehat{F}\phi_k(\mathbf{x}) = \sum_{l=1}^{N/2} \lambda_{kl} \phi_l(\mathbf{x}), \quad (2.28)$$

con l'operatore \widehat{F} dato da (2.11) e (2.12), con (2.13) e (2.14) sostituiti con

$$\widehat{j}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) = 2 \sum_{m=1}^{N/2} \int d^3 \mathbf{x}_2 |\phi_m(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{1}{x_{12}} f(\mathbf{x}_1) \quad (2.29)$$

$$\widehat{s}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) = \sum_{m=1}^{N/2} \int d^3 \mathbf{x}_2 \phi_m^*(\mathbf{x}_2) f(\mathbf{x}_2) \frac{1}{x_{12}} \phi_m(\mathbf{x}_1). \quad (2.30)$$

La funzione d'onda (2.2) per questo caso a "shell chiuse" diventa

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1)\alpha(s_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1)\beta(s_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1)\beta(s_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2)\alpha(s_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2)\beta(s_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2)\beta(s_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N)\alpha(s_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N)\beta(s_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N)\beta(s_N) \end{vmatrix}. \quad (2.31)$$

Un'importante proprietà di questa funzione d'onda [ed anche di (2.2)] è che una trasformazione unitaria degli orbitali occupati ϕ_k (o ψ_i) ad un altro set di orbitali η_m lascia invariata la funzione d'onda. Gli operatori \widehat{j} , \widehat{s} e \widehat{F} di (2.28) sono a loro volta invarianti per tali trasformazioni. Sia

$$\eta_m = \sum_k^N \mathbf{U}_{mk} \psi_k \quad (2.32)$$

dove \mathbf{U} è una matrice unitaria,

$$\mathbf{U}^+ \mathbf{U} = \mathbf{1}, \quad (2.33)$$

allora (2.28) diventa

$$\widehat{F}\eta_m = \sum_{n=1}^{N/2} \lambda_{mn}^\eta \eta_n, \quad (2.34)$$

dove

$$\lambda^\eta = \mathbf{U}\lambda\mathbf{U}^+. \quad (2.35)$$

Dato che la matrice λ è Hermetiana, si può scegliere \mathbf{U} in modo che la diagonalizzi. Gli orbitali γ_m corrispondenti sono detti orbitali canonici di Hartree-Fock e soddisfano le equazioni canoniche di Hartree-Fock

$$\widehat{F}\gamma_m(\mathbf{x}) = \lambda_m^\gamma \gamma_m(\mathbf{x}) \quad (2.36)$$

Se si trascura dal principio tutti i termini di interazione di scambio nel metodo Hartree-Fock, vale a dire utilizzare un prodotto di orbitali come funzione d'onda e non il prodotto antisimmetrico di (2.2) o (2.31), si ottiene il metodo ortogonale di Hartree. L'equazione (2.28) diventa

$$\widehat{F}_k^H \phi_k^H = \sum_l \lambda_{kl}^H \phi_l^H, \quad (2.37)$$

dove

$$\widehat{F}_k^H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + \widehat{j}_k \quad (2.38)$$

con \widehat{j}_k definito come

$$\widehat{j}_k(\mathbf{x}_1) = \int d^3\mathbf{x}_2 \left[|\Psi_k(\mathbf{x}_2)|^2 + 2 \sum_m |\Psi_m(\mathbf{x}_2)|^2 \right] \frac{1}{x_{12}} \quad (2.39)$$

Questo metodo fornisce orbitali molto localizzati, importanti in quanto riconciliano la teoria degli orbitali molecolari con la descrizione di molecole tenute insieme da legami chimici localizzati.

Capitolo 3

Modello di Thomas-Fermi

3.1 Gas di elettroni in un metallo

In prima approssimazione, gli elettroni di conduzione in un metallo possono essere trattati come particelle libere all'interno di una scatola di potenziale, quindi i livelli energetici possibili per degli elettroni contenuti in un cubo metallico di lato L sono dati da

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (3.1)$$

dove n_1 , n_2 e n_3 sono interi positivi e m la massa dell'elettrone. In ogni stato, descritto da una terna di numeri quantici (n_1, n_2, n_3) , si possono trovare al massimo due elettroni con spin opposto, in accordo con il principio di esclusione di Pauli. Poiché nella casistica considerata si ha un gran numero di elettroni, è opportuno trattare elevati valori di (n_1, n_2, n_3) senza perdita di generalità. Si consideri ora uno spazio con coordinate n_1, n_2, n_3 , nel quale ogni punto, all'interno del primo ottante e con coordinate intere, corrisponde ad uno stato di energia (3.1). Si definisca il raggio

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n^2, \quad (3.2)$$

quindi, all'interno di un guscio sferico di raggio n e $n + dn$ saranno contenuti

$$\frac{2}{8} \cdot 4\pi n^2 dn = \pi n^2 dn \quad (3.3)$$

stati. Il fattore moltiplicativo 2 tiene conto del fatto che ogni stato può essere occupato da due elettroni di spin opposto. In quanto (3.1) dipende unicamente da n si ha

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2; \quad dE = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} n dn. \quad (3.4)$$

Allora il numero di stati disponibili in funzione dell'energia sono dati da:

$$dN = \pi n^2 dn = \sqrt{2m} \frac{mL^2}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE, \quad (3.5)$$

che corrisponde al numero di stati elettronici compresi nell'intervallo E e $E + dE$.

Dimostrazione. Da (3.4) si ottiene

$$n = \sqrt{\frac{2EmL^2}{\pi^2 \hbar^2}}, \quad n dn = \frac{dEmL^2}{\pi^2 \hbar^2}, \quad (3.6)$$

dalle quali segue la (3.5).

Integrando la (3.5) su tutti i livelli energetici, dallo stato fondamentale $\epsilon = 0$ allo stato di massima energia $\epsilon = \epsilon_f$, denominata energia di Fermi, si ottiene il numero totale di elettroni

$$N = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\epsilon_f} \sqrt{E} dE. \quad (3.7)$$

Introducendo la densità elettronica

$$\mathcal{N} = \frac{N}{L^3}, \quad (3.8)$$

si ottiene un risultato indipendente dal volume del metallo considerato

$$\mathcal{N} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_f}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.9)$$

e di conseguenza

$$\epsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \mathcal{N})^{\frac{2}{3}}. \quad (3.10)$$

Infine, l'energia media degli elettroni di conduzione è determinata da

$$\bar{E} = \frac{\int dNE}{\int dN} \quad (3.11)$$

oppure, in accordo con la (3.5),

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\epsilon_f} dE \sqrt{E} E}{\int_0^{\epsilon_f} dE \sqrt{E}} = \frac{3}{5} \epsilon_f. \quad (3.12)$$

3.2 Equazione di Thomas-Fermi

La teoria di Thomas-Fermi viene impiegata per il calcolo della densità elettronica di un atomo o di uno ione positivo. Al fine di ottenere un'approssimazione adatta, è necessario supporre che nelle regioni in cui il potenziale elettrostatico subisce lievi variazioni, siano presenti abbastanza elettroni da poter giustificare una trattazione statistica. Alla base del modello si trovano due considerazioni, una di tipo elettrostatico e l'altra di tipo quanto-statistico. Si inizi con il lato elettrostatico del problema.

Sia $n(r)$ il numero di elettroni contenuti in un volume unitario a distanza r dal nucleo atomico, allora il potenziale elettrostatico generato da elettroni e nucleo deve soddisfare l'equazione di Poisson:

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi\rho \quad (3.13)$$

dove ρ indica la densità di carica della nube elettronica e del nucleo. Tuttavia, poichè il nucleo viene considerato puntiforme la dipendenza di ρ da questo termina per $r > 0$, quindi esplicitando $\rho = -en(\mathbf{r})$ si ottiene una prima equazione fondamentale per il problema:

$$\nabla^2 \Phi = 4\pi en(\mathbf{r}). \quad (3.14)$$

La soluzione dell'equazione è soggetta alle condizioni al contorno

$$\Phi = \frac{Ze}{r} \quad \text{per } r \rightarrow 0 \quad (3.15)$$

in vicinanza alla carica nucleare Ze , e

$$\Phi = \frac{ze}{r} \quad \text{per } r \geq 0 \quad (3.16)$$

con R raggio dello ione positivo di carica ze ancora da determinare. Per evitare la

presenza di singolarità della densità di carica in $r = R$, non solo il potenziale, ma anche il campo di forza deve essere continuo:

$$\Phi(R) = \frac{ze}{R} \quad \text{e} \quad \left(\frac{d\Phi}{dr} \right)_R = -\frac{ze}{R^2}. \quad (3.17)$$

Si passi ora alla parte quanto-statistica del problema. Si consideri un qualsiasi elemento di volume all'interno dell'atomo o dello ione, la quantità di moto \mathbf{p} di un elettrone all'interno di tale area è collegata alla sua energia dalla relazione

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\Phi(r). \quad (3.18)$$

Per fare in modo che l'elettrone resti legato al nucleo è necessario che la sua energia all'interno dell'atomo sia inferiore all'energia potenziale $-e\Phi(R)$ sulla superficie. Quindi, ad una distanza \mathbf{r} dal nucleo, nessun elettrone può avere una quantità di moto superiore a \mathbf{p}_{max} data da

$$\frac{\mathbf{p}_{max}^2}{2m} = e[\Phi(r) - \Phi(R)]. \quad (3.19)$$

All'interno di atomi complessi con un elevato numero di elettroni, la maggior parte di questi possiede dei numeri quantici principali relativamente grandi. In queste condizioni è possibile applicare l'approssimazione quasi-classica e quindi, si può attribuire agli stati di singoli elettroni nell'atomo il concetto di cellette nello spazio delle fasi. Il volume nello spazio delle fasi corrispondente agli elettroni con quantità di moto minore di \mathbf{p} e che si trovano nell'elemento di volume ΔV , a distanza \mathbf{r} dal nucleo, nello spazio delle configurazioni risulta

$$\Delta V_f = V_p \Delta V = \frac{4}{3}\pi p^3 \Delta V, \quad (3.20)$$

con

$$V_p = \frac{4}{3}\pi p^3 \quad (3.21)$$

volume nello spazio delle quantità di moto. Il numero di stati possibili all'interno di questo volume è

$$\Delta N = 2 \frac{V_p \Delta V}{(2\pi\hbar)^3} = 2 \frac{4\pi p^3 \Delta V}{3(2\pi\hbar)^3} = \frac{\Delta V}{3\pi^2 \hbar^3} p^3, \quad (3.22)$$

dove il fattore 2 è dovuto ai due possibili valori di spin che possono assumere gli elettroni. Nello stato fondamentale, gli elettroni, devono occupare gli stati corrispondenti ai valori della quantità di moto compresi tra zero e un certo valore massimo p_0 . Allora, esprimendo con n la densità di elettroni in un volume ΔV si ha

$$n = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \frac{p_0^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (3.23)$$

Utilizzando ora la (3.19) all'interno della (3.23) si ottiene un'altra equazione fondamentale che lega la densità elettronica e il potenziale

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \{2me[\Phi(r) - \Phi(R)]\}^{\frac{3}{2}}, \quad (3.24)$$

valida per $r < R$.

Utilizzando ora la (3.24) nell'equazione di Poisson (3.14) e sfruttando la simmetria centrale del sistema si ottiene

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi) = \frac{4e}{3\pi \hbar^3} \{2me[\Phi(r) - \Phi(R)]\}^{\frac{3}{2}}. \quad (3.25)$$

Utilizzando al posto di $\Phi(r)$ la funzione adimensionale

$$\varphi(r) = \frac{r}{Ze} [\Phi(r) - \Phi(R)], \quad (3.26)$$

e al posto di r la variabile adimensionale

$$x = \frac{r}{a} \quad \text{con} \quad a = \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.88534Z^{-\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (3.27)$$

dove a è una scala di lunghezza multiplo del raggio di Bohr, otteniamo l'equazione di Thomas-Fermi

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}. \quad (3.28)$$

Dimostrazione. Da (3.26) si ha

$$\Phi(r) = \frac{Ze}{r}\varphi(r) + \Phi(R). \quad (3.29)$$

Per chiarezza tratteremo separatamente il lato sinistro e destro dell'equazione (3.25):

- Per il lato sinistro, utilizzando $x = r/a$

$$\nabla^2\Phi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\Phi) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left(\frac{r\varphi(r)Ze}{r} \right) = \frac{Ze}{xa^3} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2}. \quad (3.30)$$

- Per il lato destro, utilizzando nuovamente $x = r/a$

$$\begin{aligned} \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \{2me[\Phi(r) - \Phi(R)]\}^{\frac{3}{2}} &= \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \left[\frac{2mZe^2}{r}\varphi(r) \right]^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \left[\frac{2mZe^2}{xa}\varphi(x) \right]^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

- Unendo i due risultati ottenuti:

$$\begin{aligned} \frac{Ze}{xa^3} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} &= \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \left[\frac{2mZe^2}{xa}\varphi(x) \right]^{\frac{3}{2}} \\ \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} &= \frac{4a^{\frac{3}{2}}\sqrt{Z}}{3\pi\hbar^3\sqrt{x}} (2me^2\varphi(x))^{\frac{3}{2}} \\ \frac{d^2\varphi}{dx^2} &= \frac{\varphi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

l'ultimo passaggio si ottiene sostituendo a con la (3.27), ottenendo così la (3.28).

L'equazione di Thomas-Fermi non presenta dipendenze da Z o da altre costanti fisiche quali e , \hbar e m , per questo motivo viene chiamata equazione universale. Per risolverla è utile ricondurla ad un problema di Cauchy, la prima condizione impostata per risolvere il problema è:

$$\varphi(0) = 1. \quad (3.33)$$

Dimostrazione. Dalla (3.15) si ha

$$\varphi(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{r}{Ze} [\Phi(r) - \Phi(R)] = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{r}{Ze} \left[\frac{Ze}{r} - \Phi(R) \right] = 1. \quad (3.34)$$

La seconda condizione impostata è

$$\varphi'(0) = \alpha, \quad \alpha < 0, \quad (3.35)$$

dove α è un parametro necessario per riuscire nell'integrazione. Il problema di Cauchy diventa pertanto:

$$\begin{cases} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} \\ \varphi(0) = 1 \\ \varphi'(0) = \alpha \end{cases} \quad (3.36)$$

Un'ulteriore condizione viene introdotta a posteriori:

$$\varphi(X) = 0 \quad \text{con} \quad X = \frac{R}{a}, \quad (3.37)$$

in questo modo, la soluzione determinata dalla scelta iniziale di α descriverà un atomo con un certo raggio R che deve verificare (3.37).

Dimostrazione. Dalla (3.17)

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{r}{Ze} \left[\Phi(r) - \frac{ze}{R} \right] \\ \varphi(X) &= \frac{X}{Ze} \left[\Phi(X) - \frac{ze}{R} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.38)$$

La sola condizione (3.33) genera una famiglia di soluzioni che definiscono nel piano φ - x diverse curve che si differenziano solamente per la loro pendenza $\varphi'(0)$. Pertanto, scegliendo α in maniera opportuna al momento dell'integrazione, e verificando che la soluzione φ ottenuta soddisfi (3.35), si identifica una precisa soluzione dell'equazione di Thomas-Fermi. In figura (3.1) sono graficate tali soluzioni per alcuni valori di α .

La soluzione di tipo (4) non presenta un diretto significato fisico per atomi liberi o ioni, tuttavia potrebbe interessare la descrizione di atomi legati in un reticolo cristallino sottostanti a differenti condizioni al contorno.

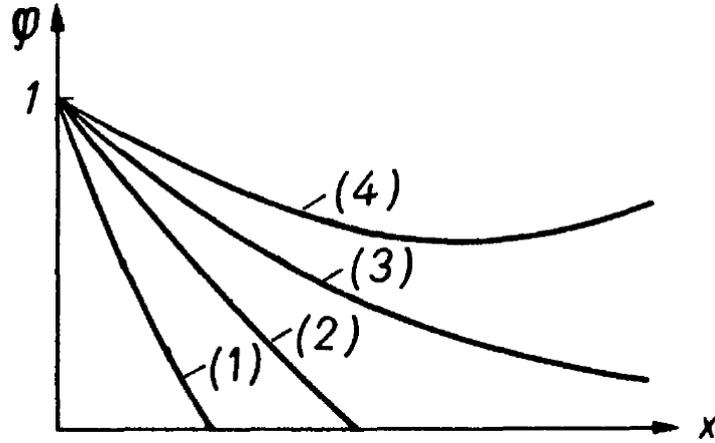


Figura 3.1: soluzioni dell'equazione di Thomas-Fermi. Immagine presa da Flügge (1999).[3]

Di grande interesse risulta, invece, la linea (3) per gli atomi neutri, la quale decresce monotonamente e si annulla soltanto all'infinito. Infatti da (3.26), (3.16), (3.35) utilizzando le sostituzioni (3.27) si ha

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= \frac{a}{Ze} [\Phi(x) - \Phi(X)] + \frac{ax}{Ze} \Phi'(x) \\ \varphi(x) &= \frac{a}{Ze} [\Phi(x) - \Phi(X)] + \frac{aX}{Ze} \Phi'(X) = \frac{aX}{Ze} \left(\frac{-ze}{x^2 a} \right)_{x=X} = -\frac{z}{ZX},\end{aligned}\quad (3.39)$$

da cui

$$X\varphi'(X) = -\frac{z}{Z},\quad (3.40)$$

ma per la neutralità dell'atomo $z = 0$ e se $\varphi'(X) = 0$ anche $\varphi(X)$, per la (3.35), dovrebbe annullarsi per lo stesso valore di X ed escludendo la soluzione banale ciò è possibile solo all'infinito. In altre parole, nel modello di Thomas-Fermi, l'atomo non ha contorno e si estende formalmente all'infinito. La curva (3) prende il nome di soluzione standard $\varphi_0(x)$ e il valore della derivata $\varphi'_0(x)$ per $x = 0$ è uguale a $\varphi'_0(0) = -1,59$. I valori della funzione, ottenuti per integrazione numerica, sono riportati nella tabella (3.1).

L'andamento asintotico di questa soluzione è dato dall'approssimazione di Sommerfeld

$$\varphi_0(x) \rightarrow \frac{144}{x^3},\quad (3.41)$$

la quale è soluzione esatta per l'equazione differenziale (3.28), ma presenta un punto di

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
0,00	1,000	1,4	0,333	6	0,0594
0,02	0,972	1,6	0,298	7	0,0461
0,04	0,947	1,8	0,268	8	0,0366
0,06	0,924	2,0	0,243	9	0,0296
0,08	0,902	2,2	0,221	10	0,0243
0,10	0,882	2,4	0,202	11	0,0202
0,2	0,793	2,6	0,185	12	0,0171
0,3	0,721	2,8	0,170	13	0,0145
0,4	0,660	3,0	0,157	14	0,125
0,5	0,607	3,2	0,145	15	0,108
0,6	0,561	3,4	0,134	20	0,0058
0,7	0,521	3,6	0,125	25	0,0035
0,8	0,485	3,8	0,116	30	0,0023
0,9	0,453	4,0	0,108	40	0,0011
1,0	0,424	4,5	0,0919	50	0,00063
1,2	0,374	5,0	0,0788	60	0,00039

Tabella 3.1: valori di $\varphi(x)$ ottenuti per integrazione numerica.

singularità per $x = 0$, tuttavia anche per valori elevati come $x = 100$ la forma asintotica differisce da $\varphi_0(x)$ del 40% circa e risulta, quindi, abbastanza inutile ai fini pratici.

Dallo studio della soluzione standard emergono i limiti del modello di Thomas-Fermi legati alla sua base statistica, infatti a grandi distanze, dove ci si aspetterebbe una pendenza ripida, si nota che questa è meno accentuata del previsto. Il motivo di tale incongruenza risiede nel fatto che, a grandi distanze, il numero di elettroni diminuisce e quindi l'errore dell'approssimazione di Thomas-Fermi aumenta. Ciò nonostante, il modello rimane valido per le regioni più interne dell'atomo. Infine si noti che per la (3.40) le curve (1) e (2), che portano a raggi finiti X_1 e X_2 , per i quali si annulla φ , sono possibili solo per atomi con $z > 0$, ovvero per ioni positivi.

La validità del modello è assicurata da

$$4\pi \int_0^R dr n(r) r^2 = Z - z, \quad (3.42)$$

la quale mostra che tutti gli $Z - z$ elettroni sono contenuti all'interno della sfera di raggio R .

Dimostrazione. Integrando utilizzando la (3.24) per esprimere $n(r)$, la (3.26) per introdurre la dipendenza da $\varphi(x)$ ed il cambio di variabile (3.27)

$$4\pi \int_0^R dr n(r) r^2 = Z \int_0^X dx \sqrt{x} \varphi(x)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.43)$$

Grazie all'equazione di Thomas-Fermi (3.28) si ottiene

$$Z \int_0^X dx \varphi'' x = Z \left[x \varphi' - \varphi \right]_0^X = Z \left[x \varphi'(X) - \varphi(X) + \varphi(0) \right] = Z \left[X \varphi'(X) + 1 \right], \quad (3.44)$$

dove nell'ultimo passaggio sono state utilizzate le condizioni al contorno (3.33) e (3.35). Infine grazie alla (3.40):

$$Z \left(1 - \frac{z}{Z} \right) = Z - z. \quad (3.45)$$

3.3 Energia nell'atomo di Thomas-Fermi

Si consideri ora l'energia totale di un atomo neutro, essa sarà data dalla somma di tre contributi: l'energia cinetica degli elettroni K , l'energia potenziale della loro interazione con il nucleo V e l'energia derivante dalla loro reciproca interazione U . L'energia cinetica K verrà calcolata, nella seguente trattazione, tramite il metodo variazionale illustrato nel capitolo 1. Si consideri la frazione $F(\mathbf{r})$ di elettroni ad una distanza \mathbf{r} dal nucleo con una quantità di moto \mathbf{p} compresa tra \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$:

$$\begin{cases} \frac{4\pi \mathbf{p}^2 d\mathbf{p}}{\frac{4}{3}\pi p_f(\mathbf{r})^3} & \text{per } p \leq p_f \\ 0 & \text{altrove,} \end{cases} \quad (3.46)$$

dove p_f è la quantità di moto di Fermi. L'energia cinetica per unità di volume degli elettroni ad una distanza \mathbf{r} dal nucleo dell'atomo può essere espressa come

$$\begin{aligned} w_{cin}(\mathbf{r}) &= n(\mathbf{r}) \overline{E(\mathbf{r})} = n(\mathbf{r}) \int_0^{p_f(\mathbf{r})} dp \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F(\mathbf{r}) \\ &= \frac{p_f(\mathbf{r})^3}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_f(\mathbf{r})} d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \frac{4\pi \mathbf{p}^2}{\frac{4}{3}\pi p_f(\mathbf{r})^3} = \frac{1}{2m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_f(\mathbf{r})} d\mathbf{p} \mathbf{p}^4 \\ &= \frac{1}{10m\pi^2 \hbar^3} \left[3\pi^2 \hbar^3 n(\mathbf{r}) \right]^{\frac{5}{3}} = \frac{3^{\frac{5}{3}} \hbar^2 \pi^{\frac{4}{3}}}{10m} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} = \kappa n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

dove si è fatto uso della (3.23) per esprimere \mathbf{p}_f in funzione di $n(\mathbf{r})$ e, nell'ultima uguaglianza è stato introdotto per praticità

$$\kappa = \frac{3^{\frac{5}{3}} \hbar^2 \pi^{\frac{4}{3}}}{10m}. \quad (3.48)$$

Effettuando ora un'integrazione sul volume, si ottiene l'energia cinetica totale degli elettroni:

$$K = \kappa \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}}. \quad (3.49)$$

Si noti che il medesimo risultato viene restituito da una trattazione differente, infatti dalla (3.12) l'energia cinetica si può esprimere come

$$\begin{aligned} K &= \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) \overline{E(\mathbf{r})} = \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{3}{5} \epsilon_f = \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{3}{5} \frac{p_f^2}{2m} \\ &= \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{3}{5} \frac{[n(\mathbf{r}) 3\pi^2 \hbar^3]^{\frac{2}{3}}}{2m} = \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} \frac{3(3\pi^2 \hbar^3)^{\frac{2}{3}}}{10m} \\ &= \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} \kappa. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Per i potenziali di interazione attrattivi e repulsivi si ha dall'elettrostatica:

$$V = -Ze^2 \int \frac{d^3 \mathbf{r}}{r} n(\mathbf{r}) \quad (3.51)$$

$$U = \frac{1}{2} e^2 \int \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.52)$$

pertanto l'energia totale sarà data dalla somma delle tre energie:

$$E = \int d^3 \mathbf{r} \left[\kappa n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} - \frac{Ze^2}{r} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} e^2 n(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] = \int d^3 \mathbf{r} \eta, \quad (3.53)$$

dove con η è indicata la quantità tra parentesi quadre.

Per minimizzare l'energia, senza variare il numero di elettroni, è necessaria la restrizione

$$\int d^3\mathbf{r}n(\mathbf{r}) = Z. \quad (3.54)$$

La distribuzione $n(\mathbf{r})$ che risolve il problema di estremizzazione vincolata, suggerisce l'utilizzo dei moltiplicatori di Lagrange. Introducendo il moltiplicatore λ , il problema si riconduce a

$$\delta \int d^3\mathbf{r}(\eta + \lambda n) = 0 \quad (3.55)$$

che consiste nella ricerca di un minimo vincolato. Inserendo (3.53) in (3.55) si ottiene:

$$\int d^3\mathbf{r}\delta n(\mathbf{r}) \left[\frac{5}{3}\kappa n^{\frac{2}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \lambda \right] = 0, \quad (3.56)$$

quindi il valore estremale di E si ottiene se la parentesi tonda in (3.56) si annulla. Poichè il valore di n nell'atomo dipende solo da \mathbf{r} , per la simmetria di n , il terzo termine può essere espresso con un'espansione in armoniche sferiche:

$$\int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 n(r') + 4\pi \int_r^\infty dr' r' n(r'). \quad (3.57)$$

Dimostrazione. Per il teorema del coseno si ha

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\gamma}}, \quad (3.58)$$

dove γ è l'angolo compreso tra i vettori \mathbf{r} e \mathbf{r}' . Definendo

$$r_{<} = \min(r, r'), \quad r_{>} = \max(r, r'), \quad (3.59)$$

si trova la funzione generatrice dei polinomi di Legendre $P_l(\cos\gamma)$:

$$\frac{1}{r_{>}\sqrt{1 + \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^2 - 2\frac{r_{<}}{r_{>}}\cos\gamma}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos\gamma). \quad (3.60)$$

Inserendo i risultati ottenuti all'interno del lato sinistro della (3.57), effettuando il passaggio alle coordinate sferiche, si ha:

$$\begin{aligned}
\int d^3 \mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \int_0^\infty r'^2 dr' \int d\Omega' n(\mathbf{r}') \sum_{l=0}^\infty \frac{r'^l}{r^{l+1}} P_l(\cos\gamma) \\
&= \left(\int_0^r + \int_r^\infty \right) r'^2 dr' \int d\Omega' n(\mathbf{r}') \sum_{l=0}^\infty \frac{r'^l}{r^{l+1}} P_l(\cos\gamma) \\
&= \sum_{l=0}^\infty \int_0^r r'^2 dr' \int d\Omega' n(\mathbf{r}') \frac{r'^l}{r^{l+1}} P_l(\cos\gamma) \\
&\quad + \sum_{l=0}^\infty \int_r^\infty r'^2 dr' \int d\Omega' n(\mathbf{r}') \frac{r'^l}{r^{l+1}} P_l(\cos\gamma).
\end{aligned} \tag{3.61}$$

Si procede prima con il calcolo di $\int d\Omega' P_l(\cos\gamma)$:

$$\int d\Omega' P_l(\cos\gamma) = \int_0^\pi d\theta' \sin\theta' \int_{-\pi}^\pi d\varphi' P_l(\cos\theta') = 2\pi \int_{-1}^1 dx P_l(x) P_0(x) = 4\pi \delta_{l,0}, \tag{3.62}$$

dove nella prima uguaglianza si è rinominata la variabile γ con θ' mentre nella seconda è stato effettuato il cambio di variabile $x = \cos\theta'$ e inserito il prodotto per il polinomio di Legendre di grado zero $P_0(x) = 1$. Nell'ultimo passaggio di (3.62) si è fatto uso della proprietà di ortogonalità dei polinomi di Legendre

$$\int_{-1}^1 P_m(x) P_n(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{m,n}. \tag{3.63}$$

Sfruttando il risultato ottenuto nella (3.62) si ha dalla (3.61):

$$\begin{aligned}
\int d^3 \mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \sum_{l=0}^\infty \int_0^r r'^2 dr' n(\mathbf{r}') \frac{r'^l}{r^{l+1}} 4\pi \delta_{l,0} + \sum_{l=0}^\infty \int_r^\infty r'^2 dr' n(\mathbf{r}') \frac{r'^l}{r^{l+1}} 4\pi \delta_{l,0} \\
&= \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 n(\mathbf{r}') + 4\pi \int_r^\infty dr' r' n(\mathbf{r}').
\end{aligned} \tag{3.64}$$

L'espressione tra parentesi tonde in (3.56) diventa quindi

$$\frac{5}{3}\kappa n^{\frac{2}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{4\pi e^2}{r} \int_0^r dr' r'^2 n(\mathbf{r}') + 4\pi e^2 \int_r^\infty dr' r' n(\mathbf{r}') + \lambda = 0, \quad (3.65)$$

ed effettuando una differenziazione rispetto a r si elimina la dipendenza da λ

$$\frac{10}{9}\kappa n^{-\frac{1}{3}} \frac{dn}{dr} + \frac{Ze^2}{r^2} - \frac{4\pi e^2}{r^2} \int_0^r dr' r'^2 n(\mathbf{r}') = 0, \quad (3.66)$$

dove i contributi della differenziazione degli integrali si annullano l'uno con l'altro. Moltiplicando per r^2 e differenziando ulteriormente si eliminano definitivamente gli integrali e si ottiene l'equazione differenziale

$$\frac{10}{9}\kappa \frac{d}{dr} \left(r^2 n^{-\frac{1}{3}} \frac{dn}{dr} \right) = 4\pi e^2 r^2 n, \quad (3.67)$$

la quale non è altro che l'equazione di Thomas-Fermi a meno di una costante moltiplicativa \varkappa :

$$\frac{d^2}{dr^2} (r n^{\frac{2}{3}}) = \varkappa \frac{(r n^{\frac{2}{3}})^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{r}}, \quad (3.68)$$

dove

$$\varkappa = \frac{12}{5} \frac{\pi e^2}{\kappa}. \quad (3.69)$$

Dimostrazione. Dalla (3.67) si ha

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 n^{-\frac{1}{3}} \frac{dn}{dr} \right) &= \frac{36\pi e^2}{10\kappa} r^2 n \\ 2rn^{-\frac{1}{3}} \frac{dn}{dr} - \frac{1}{3} r^2 n^{-\frac{4}{3}} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2 + r^2 n^{-\frac{1}{3}} \frac{d^2 n}{dr^2} &= \frac{36\pi e^2}{10\kappa} r^2 n. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Considerando ora

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dr^2} \left(rn^{\frac{2}{3}} \right) &= \frac{d}{dr} \left(n^{\frac{2}{3}} + \frac{2}{3} rn^{-\frac{1}{3}} \frac{dn}{dr} \right) \\
&= \frac{4}{3} n^{-\frac{1}{3}} \frac{dn}{dr} - \frac{2}{9} rn^{-\frac{4}{3}} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2 + \frac{2}{3} rn^{-\frac{1}{3}} \frac{d^2n}{dr^2} \\
&= \frac{2}{3r} \left(2rn^{-\frac{1}{3}} \frac{dn}{dr} - \frac{r^2}{3} n^{-\frac{4}{3}} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2 + r^2 n^{-\frac{1}{3}} \frac{d^2n}{dr^2} \right),
\end{aligned} \tag{3.71}$$

si ottiene, con la (3.69),

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dr^2} (rn^{\frac{2}{3}}) &= \frac{2}{3r} \frac{36\pi e^2}{10\kappa} r^2 n \\
\frac{d^2}{dr^2} (rn^{\frac{2}{3}}) &= \varkappa rn \\
\frac{d^2}{dr^2} (rn^{\frac{2}{3}}) &= \varkappa \frac{(rn^{\frac{2}{3}})^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{r}},
\end{aligned} \tag{3.72}$$

che dimostra la tesi.

Si voglia ora eliminare la dipendenza da n all'interno di (3.50), (3.51) e (3.52) utilizzando le relazioni

$$n = \frac{1}{4\pi e} \nabla^2 \Phi \quad \text{o} \quad n = \frac{C}{4\pi e} \Phi^{\frac{3}{2}}, \tag{3.73}$$

ottenute rispettivamente da (3.14) e (3.24) con $C = \frac{8}{3\pi} \frac{me^2}{\hbar^3} \sqrt{2me}$, per il quale vale $\nabla^2 \Phi = C \Phi^{\frac{3}{2}}$, ottenendo quindi:

$$K = \frac{3}{20\pi} \int d^3 \mathbf{r} \Phi \nabla^2 \Phi, \tag{3.74}$$

$$V = -\frac{Ze}{4\pi} \int d^3 \mathbf{r} \frac{\nabla^2 \Phi}{r}, \tag{3.75}$$

$$U = \frac{1}{32\pi^2} \int \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \frac{\nabla^2 \Phi \nabla'^2 \Phi}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{3.76}$$

Questi integrali possono essere considerevolmente semplificati sfruttando la simmetria centrale del sistema e introducendo al posto di $\Phi(\mathbf{r})$ la funzione

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{r}{Ze} \Phi(\mathbf{r}), \quad (3.77)$$

per la quale

$$\nabla^2 \Phi = \frac{Ze}{r} \varphi''(\mathbf{r}). \quad (3.78)$$

Otteniamo così le tre energie:

$$K = \frac{3}{5} Z^2 e^2 \left[-(\varphi\varphi')_{r=0} - \int_0^\infty dr \varphi'^2 \right], \quad (3.79)$$

$$V = Z^2 e^2 \varphi'(0), \quad (3.80)$$

$$U = \frac{1}{2} Z^2 e^2 \left\{ \int_0^\infty dr \varphi'^2 + \left[r\varphi'^2 \right]_{r=0} \right\}. \quad (3.81)$$

Dimostrazione. La (3.79) si ottiene da (3.74) sostituendo la (3.78):

$$\begin{aligned} K &= \frac{3}{20\pi} \int d^3 \mathbf{r} \Phi \nabla^2 \Phi = \frac{3}{5} \int_0^\infty dr r^2 \frac{Ze}{r} \varphi(\mathbf{r}) \frac{Ze}{r} \varphi''(\mathbf{r}) \\ &= \frac{3}{5} Z^2 e^2 \left[-(\varphi\varphi')_{r=0} - \int_0^\infty dr \varphi'^2 \right], \end{aligned} \quad (3.82)$$

dove nell'ultima uguaglianza è stata effettuata un'integrazione per parti.

Analogamente la (3.80) si ottiene

$$V = -\frac{Ze}{4\pi} \int \frac{d^3 \mathbf{r}}{r} \frac{Ze}{r} \varphi'' = -\frac{Ze}{4\pi} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \frac{Ze}{r} \varphi'' = Z^2 e^2 \varphi'(0). \quad (3.83)$$

Per ottenere (3.81) si utilizza l'espansione in armoniche sferiche (3.57) su (3.76) e indicando con $\alpha(\mathbf{r})$ l'integrale più interno si ha

$$\begin{aligned}
\alpha(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\nabla'^2 \Phi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{r} \int_0^r dr' r'^2 \nabla'^2 \Phi + \int_r^\infty dr' r' \nabla'^2 \Phi \\
&= \frac{Ze}{r} \int_0^r dr' r' \varphi''(r') + Ze \int_r^\infty dr' \varphi''(r') \\
&= \frac{Ze}{r} \left\{ \left[r' \varphi'(r') \right]_0^r - \int_0^r dr' \varphi'(r') + \left[e \varphi'(r') \right]_r^\infty \right\} \\
&= \frac{Ze}{r} \left\{ \left[\varphi(\mathbf{r}) - r \varphi'(\mathbf{r}) \right]_{r=0} - \varphi(\mathbf{r}) \right\},
\end{aligned} \tag{3.84}$$

dove nella seconda riga è stata inserita la (3.78), mentre nel penultimo passaggio è stata effettuata un'integrazione per parti sul primo integrale. Tornando ora a (3.76) ed integrando su tutto lo spazio in coordinate sferiche, servendosi di (3.76):

$$U = \frac{1}{8\pi} \int d^3 \mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi = \frac{1}{8\pi} Ze \int_0^\infty dr r^2 \alpha(\mathbf{r}) \frac{\varphi''}{r} = \frac{1}{2} Ze \int_0^\infty dr r \alpha(\mathbf{r}) \varphi'', \tag{3.85}$$

sostituendo ora $\alpha(\mathbf{r})$ grazie alla (3.84)

$$U = \frac{1}{2} (Ze)^2 \left\{ \left[r \varphi'^2 \right]_{r=0} + \int_0^\infty dr \varphi'^2 \right\} \tag{3.86}$$

si ottiene proprio (3.81).

Si utilizzi il cambio di variabile (3.27) che per comodità viene riportato di seguito

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{r}}{a} \quad \text{con} \quad a = \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.88534Z^{-\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2}. \tag{3.87}$$

Poiché, per piccoli valori di \mathbf{r} e quindi di \mathbf{x} , si può approssimare φ con i primi ordini del suo sviluppo in serie, tenendo conto della negatività della tangente discussa in precedenza, si ha

$$\varphi(\mathbf{x}) = 1 - \mu \mathbf{x} \dots, \tag{3.88}$$

che, introdotta all'interno delle espressioni per K, V e U grazie alle relazioni

$$-(\varphi \varphi')_{r=0} = \frac{\mu}{a}; \quad \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)_{r=0} = -\frac{\mu}{a}; \quad \left[r \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 \right]_{r=0} = 0; \tag{3.89}$$

fornisce per l'energia le seguenti equazioni

$$K = \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{a} (\mu - J), \quad (3.90)$$

$$V = -\frac{Z^2 e^2}{a} \mu, \quad (3.91)$$

$$U = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a} J, \quad (3.92)$$

dove

$$J = \int_0^\infty dx \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2. \quad (3.93)$$

Qui, l'integrale J e la derivata μ sono indipendenti da Z in quanto dipendono solamente dalle proprietà della funzione universale $\varphi(x)$. L'energia totale dell'atomo sarà data dalla somma delle tre energie appena ottenute

$$E_{tot} = -\frac{Z^2 e^2}{a} \left(\frac{2}{5} \mu + \frac{1}{10} J \right). \quad (3.94)$$

Il termine $-\mu$ che non è altro che α della condizione (3.37), per un atomo neutro vale $\alpha = -1,588$ quindi si ha per J

$$J = 0,454, \quad (3.95)$$

pertanto, in un regime di validità della condizione (3.88) l'energia totale del sistema risulta

$$E_{tot} = -0,680 \frac{Z^2 e^2}{a}, \quad (3.96)$$

e questo fornisce a E_{tot} una proporzionalità rispetto a $Z^{\frac{7}{3}}$ in quanto $\alpha \propto Z^{-\frac{1}{3}}$.

L'energia ottenuta dal modello di Thomas-Fermi soffre di alcune imprecisioni. Infatti l'energia cinetica risulta essere un valore approssimato e, avendo adottato un approccio semi-classico, l'interazione tra elettroni è molto semplificata, in quanto non si tiene conto del fenomeno quantistico dell'interazione di scambio.

Capitolo 4

Teoria del funzionale di densità

Si consideri un sistema di N particelle identiche indistinguibili interagenti tra loro e soggette ad un campo di forza esterno. L'Hamiltoniano del sistema è della forma

$$\widehat{H}_N = \widehat{K}_N + \widehat{U}_N + \widehat{V}_N \quad (4.1)$$

dove i tre termini nel lato destro dell'equazione sono rispettivamente l'energia cinetica, il potenziale d'interazione tra le particelle e l'energia potenziale data dal campo esterno, espresse come segue

$$\widehat{K}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\widehat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}, \quad (4.2)$$

$$\widehat{U}_N = \sum_{i,j=1, i < j}^N u(\widehat{\mathbf{q}}_i, \widehat{\mathbf{q}}_j), \quad (4.3)$$

$$\widehat{V}_N = \sum_{i=1}^N v(\widehat{\mathbf{q}}_i). \quad (4.4)$$

\widehat{K}_N e \widehat{U}_N dipendono solamente dalla natura delle particelle e non dal campo esterno, \widehat{V}_N invece dipende solamente da quest'ultimo. $u(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ e $v(\mathbf{x})$ sono le funzioni dell'energia potenziale d'interazione e del campo esterno che assumiamo essere regolari, inoltre si assuma $u(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ simmetrica negli argomenti.

Indicando con E_N l'energia del livello fondamentale e con $|\Psi_N\rangle$ l'autoket normalizzato corrispondente si ha:

$$\widehat{H}_N |\Psi_N\rangle = |\Psi_N\rangle E_N. \quad (4.5)$$

dove E_N è il minimo del funzionale

$$H_N[\Psi] = \langle \Psi | \widehat{H}_N | \Psi \rangle, \quad (4.6)$$

dove il ket $|\Psi\rangle$ è soggetto alla condizione di normalizzazione $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, in questo modo il ket $|\Psi\rangle$ che minimizza (4.6) è determinato risolvendo il problema variazionale

$$\delta(H_N[\Psi] - E(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)) = 0, \quad (4.7)$$

dove E è un moltiplicatore di Lagrange. La soluzione dipende parametricamente da E e imponendo $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ si ha $E = E_N$ e $|\Psi\rangle = |\Psi_N\rangle$.

Dimostrazione. Utilizzando (4.6) all'interno di (4.7) si ha

$$\begin{aligned} 0 &= \delta \left[\langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle - E(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1) \right] \\ &= (\delta \langle \Psi |) \widehat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \widehat{H} (\delta | \Psi \rangle) - E \left[(\delta \langle \Psi |) | \Psi \rangle - \langle \Psi | (\delta | \Psi \rangle) \right] \\ &= (\delta \langle \Psi |) \left[H | \Psi \rangle - | \Psi \rangle E \right] + (\langle \Psi | \widehat{H} - E \langle \Psi |) (\delta | \Psi \rangle), \end{aligned} \quad (4.8)$$

che porta alle due equazioni

$$H | \Psi \rangle - | \Psi \rangle E = 0 \quad (4.9)$$

$$\langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle E \quad (4.10)$$

che con la condizione $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ confermano la tesi.

4.1 Teoremi di Hohenberg-Kohn

Il problema da affrontare in termini generali è il calcolo di E_N e $|\Psi_N\rangle$, per questo scopo è di primaria importanza il funzionale della densità. La densità n_Ψ del sistema in uno stato rappresentato dal ket $|\Psi\rangle$ è definito dalla relazione

$$n_\Psi(\mathbf{x}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{x}) | \Psi \rangle, \quad (4.11)$$

e per ogni funzione $f(\mathbf{x})$,

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N f(\hat{\mathbf{q}}_i) | \Psi \rangle = \int d^3\mathbf{x} f(\mathbf{x}) n_\Psi(\mathbf{x}). \quad (4.12)$$

Dalla (4.11), utilizzando $f(\mathbf{x}) = 1$, si dimostra che n_Ψ soddisfa la condizione di normalizzazione

$$\int d^3\mathbf{x} n_\Psi(\mathbf{x}) = N. \quad (4.13)$$

Poiché si desidera studiare la dipendenza funzionale di E_N e $|\Psi_N\rangle$ dalla funzione dell'energia potenziale del campo esterno $v(\mathbf{x})$, verrà indicata esplicitamente la dipendenza di quantità importanti da v con $[v]$. Si lasci variare v in un determinato insieme \mathcal{V} e si facciano le seguenti ipotesi:

- per ogni funzione potenziale v, v' di \mathcal{V} , se $v(\mathbf{x}) \neq v'(\mathbf{x})$, allora $v(\mathbf{x}) - v'(\mathbf{x})$ non è una funzione costante di \mathbf{x} , questo è intuibile in quanto sia v che v' tendono a zero per \mathbf{x} che tende all'infinito;
- per ogni funzione potenziale v di \mathcal{V} , lo stato fondamentale $|\Psi_N[v]\rangle$ di energia $\hat{H}_N[v] = \hat{K}_N + \hat{U}_N + \hat{V}_N[v]$ è non degenere.

Al posto di N e $v(\mathbf{x})$, il primo teorema di Hohenberg-Kohn legittima l'utilizzo della densità elettronica n come variabile base. Il teorema afferma: *se v, v' sono funzioni potenziali di \mathcal{V} e $v(\mathbf{x}) \neq v'(\mathbf{x})$, allora $|\Psi_N[v]\rangle, |\Psi_N[v']\rangle$ sono linearmente indipendenti e $n_N[v](\mathbf{x}) \neq n_N[v'](\mathbf{x})$.*

Dimostrazione. Si divida la dimostrazione in due step per chiarezza.

Step 1. Per dimostrare la prima parte del teorema si procede per assurdo. Si supponga che $|\Psi_N[v]\rangle, |\Psi_N[v']\rangle$ siano linearmente dipendenti. Poiché sono normalizzati e definiti a meno di un fattore di fase, si può assumere senza perdita di generalità che

$$|\Psi_N[v]\rangle = |\Psi_N[v']\rangle = |\Psi\rangle. \quad (4.14)$$

Dall'equazione di Schrödinger (4.5) si ha

$$(\widehat{K}_N + \widehat{U}_N + \widehat{V}_N[v]) |\Psi\rangle = |\Psi\rangle E_N[v], \quad (4.15)$$

$$(\widehat{K}_N + \widehat{U}_N + \widehat{V}_N[v']) |\Psi\rangle = |\Psi\rangle E_N[v']. \quad (4.16)$$

Sottraendo queste equazioni, si ottiene

$$(\widehat{V}_N[v'] - \widehat{V}_N[v] - E_N[v'] + E_N[v]) |\Psi\rangle = 0, \quad (4.17)$$

dalla quale, utilizzando (4.4), si ha

$$\sum_{i=1}^N (v'(\mathbf{x}_i) - v(\mathbf{x}_i)) - E_N[v'] + E_N[v] = 0. \quad (4.18)$$

Quindi escludendo la soluzione banale, $v(\mathbf{x}) - v'(\mathbf{x})$ è una funzione costante di \mathbf{x} e quindi, per la prima ipotesi, $v(\mathbf{x}) = v'(\mathbf{x})$ in disaccordo con le premesse del teorema.

Step 2. La dimostrazione della seconda parte del teorema si ottiene ancora per assurdo. Si supponga che $n_N[v](\mathbf{x}) \neq n_N[v'](\mathbf{x})$. Si ha

$$\begin{aligned} E_N[v] &= \langle \Psi_N[v] | \widehat{H}_N[v] | \Psi_N[v] \rangle \\ &= \langle \Psi_N[v] | \widehat{H}_N[v'] | \Psi_N[v] \rangle + \langle \Psi_N[v] | \widehat{V}_N[v] - \widehat{V}_N[v'] | \Psi_N[v] \rangle \\ &> E_N[v'] + \langle \Psi_N[v] | \widehat{V}_N[v] - \widehat{V}_N[v'] | \Psi_N[v] \rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

e scambiando v , v' si ottiene una relazione analoga. L'uguaglianza nella relazione $\langle \Psi_N[v] | \widehat{H}_N[v'] | \Psi_N[v] \rangle \geq E_M[v']$ si può verificare solamente nel caso in cui $|\Psi\rangle = |\Psi_N[v']\rangle$ a causa della non degenerazione di $|\Psi_N[v']\rangle$ e della prima parte del teorema che afferma $|\Psi_N[v]\rangle \neq |\Psi_N[v']\rangle$. Sommando le due relazioni, si trova

$$\begin{aligned} E_N[v] + E_N[v'] &> E_N[v] + E_N[v'] \\ &+ \langle \Psi_N[v] | \widehat{V}_N[v] - \widehat{V}_N[v'] | \Psi_N[v] \rangle + \langle \Psi_N[v'] | \widehat{V}_N[v'] - \widehat{V}_N[v] | \Psi_N[v'] \rangle \end{aligned} \quad (4.20)$$

e, quindi

$$\langle \Psi_N[v] | \widehat{V}_N[v] - \widehat{V}_N[v'] | \Psi_N[v] \rangle - \langle \Psi_N[v'] | \widehat{V}_N[v] - \widehat{V}_N[v'] | \Psi_N[v'] \rangle < 0. \quad (4.21)$$

Ricordando (4.4) e usando la relazione (4.12) si ha

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_N[v] | \widehat{V}_N[v] - \widehat{V}_N[v'] | \Psi_N[v] \rangle - \langle \Psi_N[v'] | \widehat{V}_N[v] - \widehat{V}_N[v'] | \Psi_N[v'] \rangle \\ &= \int d^3 \mathbf{x} (v(\mathbf{x}) - v'(\mathbf{x})) (n_N[v](\mathbf{x}) - n_N[v'](\mathbf{x})) = 0, \end{aligned} \quad (4.22)$$

ottenendo così un assurdo. Si ha quindi $n_N[v](\mathbf{x}) \neq n_N[v'](\mathbf{x})$.

Il teorema mostra la presenza di una corrispondenza uno a uno tra la funzione di energia potenziale del campo esterno v di \mathcal{V} e la densità n , quindi si definisca

$$|\Psi_N[n]\rangle = |\Psi_N[v_N[n]]\rangle. \quad (4.23)$$

$|\Psi_N[n]\rangle$ è così lo stato fondamentale di $\widehat{H}_N[n] = \widehat{K}_N + \widehat{U}_N + \widehat{V}_N[v_N[n]]$.

Per ogni operatore \widehat{X}_N si ha

$$X_N[n] = \langle \Psi_N[n] | \widehat{X}_N | \Psi_N[n] \rangle, \quad (4.24)$$

quindi per qualsiasi funzione di energia potenziale v si definisce il funzionale di densità

$$E_N[n, v] = (H_N[v])[n]. \quad (4.25)$$

Più esplicitamente

$$E_N[n, v] = K_N[n] + U_N[n] + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}). \quad (4.26)$$

Dimostrazione. Combinando (4.1) e (4.25) si ha

$$E_N[n, v] = K_N[n] + U_N[n] + (V_N[v])[n]. \quad (4.27)$$

Qui, da (4.4) e (4.12), $(V_N[v])[n]$ è dato da

$$(V_N[v])[n] = \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n_{\Psi_N[n]}(\mathbf{x}), \quad (4.28)$$

dove $n_{\Psi_N[n]}$ è la densità dello stato fondamentale per la quale si ha $n_{\Psi_N[n]} = n_{\Psi_N[v_N[n]]} = n_N[v_N[n]] = n$, quindi effettivamente si ottiene

$$(V_N[v])[n] = \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}), \quad (4.29)$$

che all'interno di (4.27) restituisce (4.26).

Il secondo teorema di Hohenberg-Kohn fornisce il principio variazionale per l'energia, infatti afferma: *per una densità di prova \tilde{n} tale che $\tilde{n} \geq 0$ e $\int d^3 \mathbf{x} \tilde{n}(\mathbf{x}) = N$,*

$$E_N \leq E_N[\tilde{n}, v] \quad (4.30)$$

dove $E_N[\tilde{n}, v]$ è il funzionale dell'energia (4.27) e $E_N = E_N[n_N, v]$ è l'energia dello stato fondamentale e n_N la sua densità. Questo teorema è l'analogo del principio variazionale per le funzioni d'onda. Dal primo teorema si ha che \tilde{n} determina una funzione di energia potenziale v , l'Hamiltoniano \hat{H} e $\tilde{\Psi}$, quest'ultima può essere utilizzata come funzione d'onda di prova per il problema variazionale,

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int d^3 \mathbf{x} \tilde{n}(\mathbf{x}) v(\mathbf{x}) + F_{HK}[\tilde{n}] = E_N[\tilde{n}, v] \geq E_N[n_N, v], \quad (4.31)$$

dove

$$F_{HK}[n] = K_N[n] + U_N[n]. \quad (4.32)$$

Assumendo la differenziabilità di $E_N[n, v]$ il principio variazionale (4.30) richiede che la densità dello stato fondamentale soddisfi

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[E_N[n, v] - \mu \left(\int d^3 \mathbf{x} n(\mathbf{x}) - N \right) \right] = 0, \quad (4.33)$$

che fornisce l'equazione di Hohenberg-Kohn

$$\frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{x})} + v(\mathbf{x}) = \mu, \quad (4.34)$$

dove μ è un moltiplicatore di Lagrange.

Se si conoscesse in maniera esatta $F_{HK}[n]$ l'equazione (4.34) sarebbe esatta per la densità elettronica dello stato fondamentale. Si noti che $F_{HK}[n]$ è definito indipendentemente da $v(\mathbf{x})$, il che la rende un funzionale universale di $n(\mathbf{x})$, quindi una volta nota si può applicare a qualsiasi sistema.

4.2 v - e N -rappresentabilità di una densità elettronica

La densità elettronica dello stato fondamentale determina univocamente le proprietà di uno stato fondamentale, in particolare la sua energia.

Osservando la stretta associazione tra densità e stato fondamentale nei teoremi di Hohenberg-Kohn, una densità è definita *v -rappresentabile* se è associata ad una funzione d'onda dell'energia autofunzione dello stato fondamentale di un Hamiltoniano del tipo (4.1). Una data densità potrebbe non essere *v -rappresentabile*, tuttavia il primo teorema di Hohenberg-Kohn afferma l'esistenza di una mappa tra la funzione d'onda dello stato fondamentale e una densità *v -rappresentabile*. È grazie a questa mappa che tutte le proprietà di uno stato fondamentale sono determinate da una densità *v -rappresentabile*, quindi quando si parla di funzionali della densità elettronica si noti che tali funzionali sono definiti solamente per densità *v -rappresentabili*.

Di particolare importanza è il funzionale $F_{HK}[n]$ definito in (4.32) e qui riportato

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi[n] \rangle \quad (4.35)$$

dove $|\Psi[n]\rangle$ è lo stato fondamentale associato a n che deve essere *v -rappresentabile*. Il secondo teorema di Hohenberg-Kohn afferma che per ogni densità *v -rappresentabile* si ha

$$E_N[n, v] = F_{HK}[n] + \int d^3\mathbf{x} v(\mathbf{x})n(\mathbf{x}) \geq E_N[n_N, v], \quad (4.36)$$

dove $E_N[n_N, v]$ è l'energia dello stato fondamentale e n_N è la sua densità elettronica.

Il principio variazionale (4.36) termina di valere nei calcoli pratici se le densità di prova non sono *v -rappresentabili* e le condizioni di una data densità per essere tale sono sconosciute. Fortunatamente la teoria del funzionale di densità può essere formulata in modo che la densità nei funzionali e nel principio variazionale debba soddisfare una condizione più debole, la *N -rappresentabilità*. Una densità è *N -rappresentabile* se può essere ottenuta da una funzione d'onda antisimmetrica. L' *N -rappresentabilità* costituisce una condizione più debole della *v -rappresentabilità*, in quanto la prima è necessaria per la seconda.

La condizione di N -rappresentabilità è soddisfatta da una qualsiasi densità che rispetti le seguenti condizioni

$$n(\mathbf{x}) \geq 0, \quad \int d^3\mathbf{x}n(\mathbf{x}) = N. \quad (4.37)$$

Dimostrazione. Si consideri per semplicità un caso monodimensionale, $x_1 \leq x \leq x_2$. Si definisca la funzione

$$f(x) = 2\pi \int_{x_1}^x n(y)dy, \quad (4.38)$$

con $n(x)$ rinormalizzata in modo da avere

$$\int_{x_1}^{x_2} n(x)dx = 1. \quad (4.39)$$

In questo modo f è crescente monotona con $f(x_1) = 0$, $f(x_2) = 2\pi$, e

$$\frac{df}{dx} = 2\pi n(x). \quad (4.40)$$

Si definisca un'ulteriore funzione positiva

$$p(x) = [n(x)]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.41)$$

In questo modo si costruiscono gli orbitali necessari dati dalla quadratura della densità moltiplicata per una fattore di fase

$$\phi_k(x) = p(x)e^{ikf(x)}, \quad (4.42)$$

dove $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, oppure $k = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}, \dots$. È subito chiaro che

$$|\phi_k(x)|^2 = [p(x)]^2 = n(x), \quad (4.43)$$

ed essendo $n(x)$ regolare e continua lo sono anche queste funzioni. Gli orbitali sono ortonormali:

$$\begin{aligned}
\int_{x_1}^{x_2} dx \phi_k^*(x) \phi_l(x) &= \int_{x_1}^{x_2} dx \sigma(x) e^{2\pi q(x)(l-k)} \\
&= \int_{x_1}^{x_2} dx e^{2\pi(l-k)q(x)} \frac{dq(x)}{dx} \\
&= \int_0^1 dq e^{2\pi(l-k)q} = \delta_{kl}.
\end{aligned} \tag{4.44}$$

In questo modo, qualsiasi numero di orbitali può essere costruito e la densità totale può essere rappresentata

$$n(x) = \sum_k^M \lambda_k |\phi_k(x)|^2, \tag{4.45}$$

dove $0 \leq \lambda_k \leq 1/n$, $\sum_k^M \lambda_k = 1$ per ogni intero $M \geq 1$. Per il caso 3-dimensionale si consulti J. E. Harriman (1980).[1]

Se n è la densità di uno stato fondamentale di un Hamiltoniano del tipo (4.1), allora n è detta *v-rappresentabile di stato puro*. Se invece l'Hamiltoniano non presenta l'interazione tra gli elettroni, ovvero ha la forma

$$\widehat{H}_N^0 = K_N^0 + V_N^0 \tag{4.46}$$

allora n è detta *v-rappresentabile di stato puro non interagente*. L'apice 0 serve a ricordare che si tratta di un sistema con energia di interazione $\widehat{U}_N = 0$.

4.3 Formulazione della ricerca vincolata di Levy

Si proceda ora a mostrare come effettivamente si possa determinare Ψ_N da una data densità $n_N(\mathbf{x})$. L'inverso del problema è banale in quanto Ψ_N fornisce $n_N(\mathbf{x})$ per quadratura. Tuttavia esiste un infinito numero di funzioni d'onda antisimmetriche che forniscono la stessa densità. Data una di queste funzioni Ψ_{n_N} si deve distinguerla dal vero stato fondamentale Ψ_N .

Il principio di minima energia dello stato fondamentale fornisce

$$\langle \Psi_{n_N} | \widehat{H}_N | \Psi_{n_N} \rangle \geq \langle \Psi_N | \widehat{H}_N | \Psi_N \rangle \tag{4.47}$$

dove \widehat{H}_N è dato da (4.1). Poichè l'energia potenziale del campo esterno $v(\mathbf{x})$ è un funzionale semplice della densità si ha

$$\langle \Psi_{n_N} | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi_{n_N} \rangle + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n_N(\mathbf{x}) \geq \langle \Psi_N | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi_N \rangle + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n_N(\mathbf{x}), \quad (4.48)$$

quindi

$$\langle \Psi_{n_N} | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi_{n_N} \rangle \geq \langle \Psi_N | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi_N \rangle \quad (4.49)$$

quindi in conclusione si ottiene che tra tutti gli stati che danno la stessa densità n_N , lo stato fondamentale Ψ_N è quello che minimizza il valore di aspettazione $\langle \widehat{K}_N + \widehat{U}_N \rangle$.

Confrontando (4.49) con (4.35), si nota che il lato destro della prima corrisponde a $F_{HK}[n_N]$, il funzionale universale definito per ogni densità v -rappresentabile, ovvero

$$F_{HK}[n_N] = \langle \Psi_N | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi_N \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n_N} \langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi \rangle, \quad (4.50)$$

dove con $\psi \rightarrow n_N$ si intende restringere la ricerca del minimo tra quelle funzioni d'onda che forniscono la densità n_N . Questa è una definizione di ricerca vincolata per il funzionale di densità $F_{HK}[n_N]$.

La definizione di $F_{HK}[n_N]$ attraverso (4.50) rimuove la limitazione iniziale di Hohenberg-Kohn che non ci sia degenerazione nello stato fondamentale, in quanto l'equazione cerca quella funzione d'onda che contemporaneamente fornisce n_N e minimizza $\langle \widehat{K}_N + \widehat{U}_N \rangle$. Se il minimo è ottenuto da più di una funzione d'onda, allora ognuna di queste deve dare lo stesso valore di aspettazione rispetto a qualsiasi Hamiltoniano. Segue quindi che ogni funzione d'onda che minimizza $\langle \widehat{K}_N + \widehat{U}_N \rangle$ è una funzione d'onda dello stato fondamentale per il medesimo Hamiltoniano \widehat{H}_N , quindi anche in caso di degenerazione resta valida la mappa $n_N \rightarrow \widehat{H}_N$. La ricerca variazionale è "vincolata" in quanto lo spazio delle funzioni d'onda di prova comprende solamente quelle che restituiscono una densità $n_N(\mathbf{x})$, in contrasto con la ricerca del minimo di $\langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N + \sum_i v(\mathbf{x}_i) | \Psi \rangle$ illustrata nel capitolo 1, dove lo spazio delle funzioni d'onda di prova è l'intero spazio di Hilbert per le N -particelle.

In (4.50) non occorre fare riferimento al fatto che n_N sia una densità dello stato fondamentale v -rappresentabile fintantoché derivi da una funzione d'onda antisimmetrica. Questo permette di estendere il dominio di definizione di $F_{HK}[n_N]$ dalle densità v -rappresentabili a quelle N -rappresentabili. Si definisca

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi \rangle \quad (4.51)$$

per ogni n N -rappresentabile. Il funzionale $F[n]$ cerca tutti gli stati Ψ che forniscono una densità data $n(\mathbf{x})$ e successivamente restituisce il minimo di $\langle \widehat{K} + \widehat{U} \rangle$. Da (4.50) e (4.51) segue che

$$F_{HK}[n_N] = F[n_N] \quad (4.52)$$

per ogni n_N che sia v -rappresentabile.

La formula di ricerca vincolata (4.51) elimina la condizione che la densità dello stato fondamentale n_N sia v -rappresentabile dal principio variazionale di Hohenberg-Kohn (4.36). Questo risulta evidente se si divide la procedura di minimizzazione dell'energia del livello fondamentale $E[\Psi] \geq E_N$ in due passaggi:

$$\begin{aligned} E_N &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N + \sum_i v(\mathbf{x}_i) | \Psi \rangle \\ &= \min_n \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N + \sum_i v(\mathbf{x}_i) | \Psi \rangle \right\} \\ &= \min_n \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \left[\langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi \rangle + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Nella seconda riga, la minimizzazione più interna è vincolata a tutte le funzioni d'onda che restituiscono $n(\mathbf{x})$, mentre la minimizzazione esterna elimina questo vincolo ricercando tra tutte le densità $n(\mathbf{x})$. Nella terza riga, il primo termine tra parentesi quadre corrisponde esattamente a $F[n]$ definito in (4.51), così

$$E_N = \min_n \left\{ F[n] + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) \right\} = \min_n E_N[n, v], \quad (4.54)$$

dove

$$E_N[n, v] = F[n] + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}). \quad (4.55)$$

La variazione in (4.54) è estesa a tutte le densità N -rappresentabili il che rende la minimizzazione più semplice rispetto a quella originale di Hohenberg-Kohn (4.36).

Indicando con Ψ_n^{min} la funzione d'onda che minimizza (4.51) si ha

$$F[n] = \langle \Psi_n^{min} | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi_n^{min} \rangle = K_N[n] + U_N[n], \quad (4.56)$$

dove

$$K_N[n] = \langle \Psi_n^{min} | \widehat{K}_N | \Psi_n^{min} \rangle \quad (4.57)$$

e

$$U_N[n] = \langle \Psi_n^{min} | \widehat{U}_N | \Psi_n^{min} \rangle. \quad (4.58)$$

Il funzionale $F[n]$ in (4.51) è universale in quanto non dipende dal campo esterno $v(\mathbf{x})$, l'unica parte di $E[n, v]$ che dipende dalla struttura del sistema è $\int d^3\mathbf{x} v(\mathbf{x})n(\mathbf{x})$. É quindi ora necessario trovare una corretta approssimazione del funzionale $F[n]$.

La definizione di ricerca vincolata (4.51) permette di approssimare $F[n]$ come limite, ovvero

$$F[n] \leq \min_{\Psi \rightarrow n, \Psi \in S} \langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi \rangle \quad (4.59)$$

oppure, più semplicemente

$$F[n] \leq \langle \Psi_n | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi_n \rangle, \quad (4.60)$$

dove S è un sottospazio dello spazio di Hilbert degli N -elettroni e Ψ_n è una qualsiasi funzione d'onda degli N -elettroni che restituisce $n(\mathbf{x})$. In altre parole lo spazio di Hilbert degli N -elettroni viene suddiviso in sottospazi S all'interno dei quali viene effettuata la ricerca (4.51) ottenendo quindi, per ogni sottospazio una funzione d'onda. Successivamente viene ricercato il minimo (4.54) tra queste funzioni d'onda (Fig. 4.1).

Ricapitolando, è stata provata l'esistenza di un funzionale di densità universale $F[n]$ per qualsiasi densità N -rappresentabile, (4.51), ed è stato definito il minimo del funzionale energetico (4.54). É stato quindi fornito il metodo per determinare la densità dello stato fondamentale e la sua energia.

4.4 Approssimazione di Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac

Dato un sistema di N elettroni con Hamiltoniano (4.1), energia del livello fondamentale E_N , funzione d'onda Ψ , e densità elettronica $n(\mathbf{x})$, è stato provato nel Capitolo 3 che quest'ultima determina $v(\mathbf{x})$, N , e l'energia $E_N[n]$, e che $n(\mathbf{x})$ sia soluzione di

$$\delta\{E_N[n] - \mu N[n]\} = 0, \quad (4.61)$$

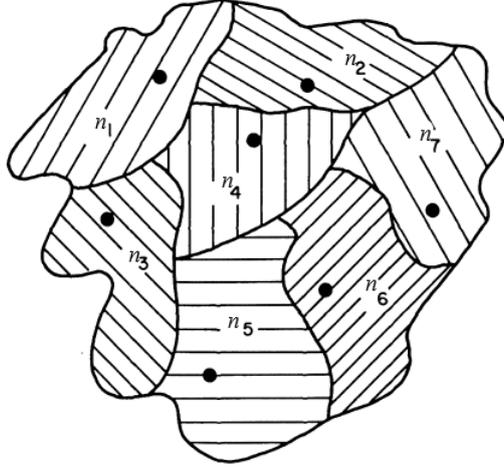


Figura 4.1: divisione di Percus ("The role of model systems in the few-body reduction of the N -fermion problem", 1978) dello spazio di Hilbert di N -elettroni. La minimizzazione (4.51) è vincolata ad un'area alla volta e i risultati sono indicati con \bullet . Mentre la minimizzazione (4.54) viene effettuata tra tutti questi punti. Immagine presa da Parr e Yang (1989)[4].

dove μ è un moltiplicatore di Lagrange e $N[n] = \int d^3 \mathbf{x} n(\mathbf{x})$. $E_N[n]$ è il funzionale

$$E_N[n] = K_N[n] + U_N[n] + \int d^3 \mathbf{x} n(\mathbf{x}) v(\mathbf{x}). \quad (4.62)$$

La parte classica dell'interazione elettrone-elettrone $U_N[n]$ è costituita dall'energia potenziale coulombiana

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 \frac{n(\mathbf{x}_1) n(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|}. \quad (4.63)$$

Rimane il problema di determinare la parte non classica di questa interazione: l'energia di scambio.

Il modello di Thomas-Fermi costituisce una prima approssimazione in cui $U_N[n]$ viene completamente sostituito da $J[n]$ e per $K_N[n]$ viene utilizzato il risultato ottenuto dalla teoria di un gas di elettroni uniforme non interagenti. Il modello di Thomas-Fermi-Dirac invece, sempre mantenendo la stessa definizione di $K_N[n]$ del modello di Thomas-Fermi, all'approssimazione di $U_N[n]$ aggiunge l'energia di scambio per un gas uniforme di elettroni.

Per semplicità si consideri uno stato fondamentale non degenere descritto da una funzione d'onda del tipo (3.2), utilizzando la matrice di densità di primo ordine del tipo

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{x}'_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \quad (4.64)$$

e la matrice di densità di primo ordine priva di spin della forma

$$n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = 2 \sum_i^{N/2} \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}'_1), \quad (4.65)$$

dove ϕ_i sono orbitali spaziali doppiamente occupati, allora l'energia è data da (2.3) che in forma di matrici di densità diventa

$$\begin{aligned} E_{HF}[n_1] &= \int d^3 \mathbf{x}_1 \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right]_{\mathbf{x}_2=\mathbf{x}_1} + \int d^3 \mathbf{x} n(\mathbf{x}) v(\mathbf{x}) \\ &+ J[n] - \frac{1}{4} \int \int d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 \frac{1}{x_{12}} n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) n_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \end{aligned} \quad (4.66)$$

Per la teoria Hartree-Fock in formalismo di matrici di densità consultare Robert G. Parr e Weitao Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules" [4].

Confrontando (4.66) con (4.62) si identifica

$$K_N[n] = \int d^3 \mathbf{x}_1 \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right]_{\mathbf{x}_2=\mathbf{x}_1} \quad (4.67)$$

e

$$U_N[n] = J[n] - S[n], \quad (4.68)$$

dove $S[n]$ è il funzionale dell'energia di scambio di Hartree-Fock

$$S[n] = \frac{1}{4} \int \int d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 \frac{1}{x_{12}} |n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2. \quad (4.69)$$

Trascurando quindi l'energia di correlazione permane il problema di esprimere $K_N[n]$ e $S[n]$ in termini della densità n , gli elementi diagonali di n_1 . Una prima approssimazione si ottiene considerando un gas di elettroni.

Nella Sezione §3.1 è stata costruita una descrizione per un gas di elettroni contenuto all'interno di una scatola. Le funzioni d'onda associate sono

$$\psi(k_1, k_2, k_3) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i(k_1 x + k_2 y + k_3 z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \quad (4.70)$$

dove

$$k_1 = \frac{2\pi}{L} n_1 \quad k_2 = \frac{2\pi}{L} n_2 \quad k_3 = \frac{2\pi}{L} n_3, \quad (4.71)$$

dove, si faccia attenzione, $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ sono numeri quantici e non densità. I corrispondenti livelli energetici sono dati da (2.1). Con la (4.70) la matrice di densità (4.65) diventa

$$n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k} \text{ occupati}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}. \quad (4.72)$$

Se il numero di stati occupati è elevato, la sommatoria può essere sostituita con un integrale, ottenendo

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)} \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} dk k^2 \int \int d\theta d\phi e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{12}} \sin \theta. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Nel passaggio da (4.72) a (4.73) è stato applicato il cambio di variabile $d\mathbf{n} = (L/2\pi)^3 d\mathbf{k} = (V/8\pi^3) d\mathbf{k}$. La quantità k_F è ancora da determinare. Poichè $n_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = n(\mathbf{x})$, la (4.73) fornisce

$$n(\mathbf{x}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{oppure} \quad k_F(\mathbf{x}) = [3\pi^2 n(\mathbf{x})]^{1/3}. \quad (4.74)$$

Per un sistema non omogeneo la scelta più opportuna per l'argomento di $k_F(\mathbf{x})$ da utilizzare in (4.73) è la media di \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 . Si introducano le coordinate

$$\mathbf{x} = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2), \quad \mathbf{s} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, \quad (4.75)$$

ottenendo così da (4.73)

$$n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = n_1(\mathbf{x}, s). \quad (4.76)$$

L'equazione (4.76) costituisce la formula esatta per la matrice di densità senza spin di primo ordine per un gas uniforme espressa in coordinate \mathbf{x} ed s . Si noti che è rilevante solamente il modulo di \mathbf{s} .

Dimostrazione. Si scelga \mathbf{s} lungo la direzione di k_3 , allora (4.73) può essere così calcolato

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{\theta=0}^{\pi} d\theta \sin \theta e^{ikx_{12} \cos \theta} \int_0^{2\pi} d\phi = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \left[\frac{2 \sin(kx_{12})}{kx_{12}} \right] = \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{\sin(k_F x_{12}) - k_F x_{12} \cos(k_F x_{12})}{x_{12}^3} \right] \quad (4.77) \\ &= 3n(\mathbf{x}) \left[\frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right] = n_1(\mathbf{x}, s), \end{aligned}$$

dove

$$t = k_F(\mathbf{x})s, \quad (4.78)$$

e nell'ultimo passaggio di (4.77) è stata utilizzata la (4.74).

Per calcolare l'energia cinetica (4.67) è necessario

$$\nabla_{\mathbf{x}_1}^2 = \frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{x}} \nabla_s, \quad \nabla_{\mathbf{x}_2}^2 = \frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + \nabla_s^2 - \nabla_{\mathbf{x}} \nabla_s, \quad (4.79)$$

così

$$\begin{aligned} [\nabla_1^2 n_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)]_{\mathbf{x}_2=\mathbf{x}_1} &= \left[\left(\frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{x}} \nabla_s \right) n_1(\mathbf{x}, s) \right]_{s=0} \\ &= \frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{x}}^2 n(\mathbf{x}) - \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}}. \end{aligned} \quad (4.80)$$

Dimostrazione. Dall'ultima riga dell'equazione (4.78) si ha

$$n_1(\mathbf{x}, s) = 3n(\mathbf{x}) \left[\frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right] \quad \text{con} \quad t = k_F(\mathbf{x})s, \quad (4.81)$$

quindi

$$3n(\mathbf{x}) \left[\frac{\sin(k_F(\mathbf{x})s) - (k_F(\mathbf{x})s) \cos(k_F(\mathbf{x})s)}{(k_F(\mathbf{x})s)^3} \right] \rightarrow n(\mathbf{x}) \quad \text{per} \quad s \rightarrow 0, \quad (4.82)$$

$$3n(\mathbf{x}) \nabla_s \left[\frac{\sin(k_F(\mathbf{x})s) - (k_F(\mathbf{x})s) \cos(k_F(\mathbf{x})s)}{(k_F(\mathbf{x})s)^3} \right] \rightarrow 0 \quad \text{per} \quad s \rightarrow 0. \quad (4.83)$$

Per il terzo termine si scriva il laplaciano di una funzione del modulo di un vettore:

$$\begin{aligned} \nabla_v f(|\mathbf{v}|) &= \nabla_v \cdot (\nabla_v f(|\mathbf{v}|)) = \nabla_v \cdot \left[\frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} f'(|\mathbf{v}|) \right] \\ &= \nabla_v \cdot \left(\frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} \right) f'(|\mathbf{v}|) + \frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} \cdot \nabla_v f'(|\mathbf{v}|) = \frac{2}{|\mathbf{v}|} f'(|\mathbf{v}|) + f''(|\mathbf{v}|), \end{aligned} \quad (4.84)$$

che con (4.77) fornisce

$$3n(\mathbf{x}) \nabla_s^2 \left[\frac{\sin(k_F(\mathbf{x})s) - (k_F(\mathbf{x})s) \cos(k_F(\mathbf{x})s)}{(k_F(\mathbf{x})s)^3} \right] \rightarrow -\frac{3n(\mathbf{x})k_F^2(\mathbf{x})}{5} \quad \text{per} \quad s \rightarrow 0. \quad (4.85)$$

Utilizzando ora la definizione di $k_F(\mathbf{x})$ (4.74) si ottiene

$$\left[\frac{1}{4} \nabla_x^2 n_1(\mathbf{x}, s) \right]_{s=0} = \frac{1}{4} \nabla_x^2 n(\mathbf{x}), \quad (4.86)$$

$$[\nabla_s^2 n_1(\mathbf{x}, s)]_{s=0} = -\frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}} \quad (4.87)$$

$$[\nabla_x \nabla_s n_1(\mathbf{x}, s)]_{s=0} = 0. \quad (4.88)$$

Quindi per ogni $n(\mathbf{x})$ tale che

$$\int d^3\mathbf{x} \nabla^2 n(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.89)$$

l'energia cinetica (4.67) utilizzando (4.80) diventa

$$K_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi)^{\frac{2}{3}} \int d^3\mathbf{x} n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}}, \quad (4.90)$$

ovvero l'energia cinetica di Thomas-Fermi (3.49). Si noti che l'energia (4.90) è espressa in unità atomiche.

L'energia di scambio puo essere ottenuta in modo analogo, sostituendo l'ultima riga della (4.77) in (4.69):

$$\begin{aligned} S_D[n] &= \frac{1}{4} \int \int d\mathbf{x} ds \frac{[n_1(\mathbf{x}, s)]^2}{s} \\ &= 9\pi \int d\mathbf{x} n^2(\mathbf{x}) \frac{1}{k_F^2} \left[\int_0^\infty dt \frac{(\sin t - t \cos t)}{t^5} \right] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d\mathbf{x} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (4.91)$$

La (4.91) è l'equazione per l'energia di scambio di Dirac.

Dimostrazione. L'integrale nella seconda riga di (4.91) può essere calcolato come segue. Sia $q = (\sin t/t)$, allora

$$\frac{dq}{dt} = - \left[\frac{\sin t - t \cos t}{t^2} \right] \quad \text{e} \quad \frac{d^2q}{dt^2} = - \frac{2}{t} \frac{dq}{dt} - q. \quad (4.92)$$

Allora si ha

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dt \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} &= \int_0^\infty dt \left(\frac{dq}{dt} \right) \left(\frac{1}{t} \frac{dq}{dt} \right) \\
&= \int_0^\infty dt \left(\frac{dq}{dt} \right) \left(-\frac{1}{2} q - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) \\
&= -\frac{1}{4} \int_0^\infty dt \frac{d}{dt} \left[q^2 + \left(\frac{dq}{dt} \right) \right] = \frac{1}{4}.
\end{aligned} \tag{4.93}$$

Inserendo (4.90) e (4.91) in (4.62) si ha

$$E_{TFD}[n] = C_F \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}} + C_{\mathbf{x}} \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x})^{\frac{4}{3}} + J[n] + \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x}) v(\mathbf{x}), \tag{4.94}$$

dove

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi)^{\frac{2}{3}}, \quad C_{\mathbf{x}} = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \tag{4.95}$$

La (4.94) prende il nome di funzionale energetico di Thomas-Fermi-Dirac dal quale, ponendo $C_{\mathbf{x}} = 0$, si ottiene il funzionale di Thomas-Fermi.

Capitolo 5

Metodo di Kohn e Sham

5.1 Equazioni di Kohn-Sham

L'energia del livello fondamentale di un sistema multielettronico si può ottenere come il minimo del funzionale energetico

$$E_N[n] = F[n] + \int d^3\mathbf{x}n(\mathbf{x})v(\mathbf{x}), \quad (5.1)$$

dove

$$F[n] = K_N[n] + U_N[n]. \quad (5.2)$$

La densità dello stato fondamentale è quella densità elettronica che minimizza $E_N[n]$ e che quindi soddisfa l'equazione di Hohenberg-Kohn

$$\mu = \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{x})} + v(\mathbf{x}), \quad (5.3)$$

dove μ è il moltiplicatore di Lagrange associato al vincolo

$$\int d^3\mathbf{x}n(\mathbf{x}) = N. \quad (5.4)$$

Il modello di Thomas-Fermi e quelli ad esso collegato costituiscono un approccio diretto dove vengono costruite approssimazioni esplicite per $K_N[n]$ e $U_N[n]$, Kohn e Sham invece, inventarono un approccio indiretto per il funzionale dell'energia cinetica $K_N[n]$, il metodo Kohn-Sham (KS).

La formula esatta per l'energia cinetica dello stato fondamentale è

$$K_N = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (5.5)$$

dove ψ_i e n_i sono rispettivamente gli orbitali di spin e il loro numero di occupazione. Per il principio di esclusione di Pauli si ha $0 \leq n_i \leq 1$ e dalla teoria di Hohenberg-Kohn K_N è un funzionale della densità elettronica totale

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{x}, s)|^2. \quad (5.6)$$

Kohn e Sham mostrarono che è possibile costruire una teoria utilizzando formule più semplici, ovvero

$$K_N^s[n] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (5.7)$$

e

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{x}, s)|^2. \quad (5.8)$$

Queste equazioni corrispondono a casi particolari di (5.5) e (5.6) dove $n_i = 1$ per N orbitali e $n_i = 0$ per i restanti; questa rappresentazione risulta valida per una funzione d'onda che descrive un sistema di N elettroni *non interagenti*. È noto da §4.2 che una qualsiasi densità non negativa, continua e normalizzata è N -rappresentabile e sempre decomponibile in accordo con (5.8). Ma data $n(\mathbf{x})$ occorre trovare un'unica decomposizione in termini di orbitali in modo da dare un unico valore a $K_N^s[n]$.

In analogia alla teoria di Hohenberg-Kohn, si introduca un sistema di particelle *non interagenti*, con l'Hamiltoniano dato da

$$\hat{H}_N^s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v^s(\mathbf{x}_i), \quad (5.9)$$

nel quale non è presente il termine di repulsione tra elettroni e per il quale la densità elettronica dello stato fondamentale è proprio quella definita in (5.8). Per questo sistema la funzione d'onda dello stato fondamentale è data da

$$\begin{aligned}\Psi^s &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N]\end{aligned}\quad (5.10)$$

dove i ψ_i corrispondono agli N autostati più bassi dell'Hamiltoniano del singolo elettrone

$$\hat{H}^s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^s(\mathbf{x}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (5.11)$$

L'energia cinetica $K_N^s[n]$ è data da (5.7)

$$K_N^s[n] = \langle \Psi^s | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi^s \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle. \quad (5.12)$$

Tuttavia $K_N^s[n]$ non corrisponde esattamente al funzionale dell'energia cinetica $K_N[n]$ definito in (4.1). L'idea di Kohn e Sham quindi, è di impostare un sistema di particelle in modo che $K_N^s[n]$ corrisponda all'energia cinetica di queste. Il quadro teorico risultante è proprio quello di particelle non interagenti.

Per ottenere $K_N^s[n]$ come unica componente dell'energia cinetica occorre riscrivere (5.2) come

$$F[n] = K_N^s[n] + J[n] + E_{xc}[n], \quad (5.13)$$

dove

$$E_{xc}[n] = K_N[n] - K_N^s[n] + U_N[n] - J[n]. \quad (5.14)$$

$E_{xc}[n]$ prende il nome di *energia di correlazione e scambio* e contiene la differenza tra $K_N[n]$ e $K_N^s[n]$ e tra $U_N[n]$ e $J[n]$.

L'equazione di Hohenberg-Kohn (5.3) diventa ora

$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) + \frac{\delta K_N^s[n]}{\delta n(\mathbf{x})}, \quad (5.15)$$

dove $v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ è il potenziale efficace di Kohn-Sham ed è definito

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = v(\mathbf{x}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{x})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{x})} = v(\mathbf{x}) + \int d^3 \mathbf{x}' \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + v_{xc}(\mathbf{x}) \quad (5.16)$$

con v_{xc} potenziale di correlazione e scambio

$$v_{xc}(\mathbf{x}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{x})}. \quad (5.17)$$

L'equazione (5.15) corrisponde a quella che si otterrebbe applicando la teoria del funzionale di densità convenzionale ad un sistema di elettroni non interagenti che si muovono all'interno di un potenziale esterno $v^s(\mathbf{x}) = v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$. Quindi, dato un potenziale $v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$, si ottiene la densità $n(\mathbf{x})$ che soddisfa (5.15) semplicemente risolvendo le N equazioni monoelettroniche

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (5.18)$$

e impostando

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{x}, s)|^2. \quad (5.19)$$

Si noti che $v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ dipende da $n(\mathbf{x})$ attraverso la (5.16), quindi (5.16), (5.18) e (5.19) presentano una soluzione autoconsistente. Essendo equazioni non lineari devono essere risolte iterativamente quindi, si comincia con una densità di prova $n(\mathbf{x})$, si costruisce $v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ da (5.16) e quindi si trova una nuova $n(\mathbf{x})$ con (5.18) e (5.19) e si procede in questo modo fino al raggiungimento di un prefissato margine di errore. Le equazioni (5.16)-(5.19) prendono il nome di equazioni di Kohn-Sham.

L'energia totale può essere calcolata direttamente da (5.1) che con (5.13) si può riscrivere

$$\begin{aligned} E_N[n] &= K_N^s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) \\ &= \sum_i^N \sum_s \int d^3 \mathbf{x} \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{x}) + J[n] + E_{xc}[n] + \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (5.20)$$

oppure indirettamente dalla seguente equazione

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{x}' \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + E_{xc}[n] - \int d^3\mathbf{x} v_{xc}(\mathbf{x})n(\mathbf{x}), \quad (5.21)$$

dove

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) | \psi_i \rangle \\ &= K_N^s[n] + \int d^3\mathbf{x} v_{\text{eff}}(\mathbf{x})n(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Inserendo (5.16) e (5.22) in (5.21) si torna ad avere (5.20). Come nella teoria di Hartree-Fock, l'energia elettronica totale differisce dalla somma delle energie dei singoli orbitali. Si confronti con (2.22).

Si facciano ora alcune considerazioni sulle equazioni di Kohn-Sham. Primo, confrontandole con (5.15), attraverso l'introduzione degli N orbitali è possibile calcolare esattamente $K_N^s[n]$, la parte dominante delle energia cinetica $K_N[n]$, lasciando tuttavia intatto il termine dell'energia di correlazione e scambio $E_{xc}[n]$.

Secondo, le equazioni di Kohn-Sham presentano la stessa forma delle equazioni di Hartree (2.37), fatta eccezione per il fatto che contengono un potenziale locale più generale $v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$. La teoria di Kohn-Sham si distingue da quella di Hartree-Fock per la sua capacità di incorporare completamente gli effetti di correlazione e scambio degli elettroni. Nella teoria di Hartree-Fock gli effetti di correlazione degli elettroni sono assenti e la loro implementazione non è affatto semplice, mentre le equazioni di Kohn-Sham sono progressivamente più precise in seguito ad una migliore approssimazione di $E_{xc}[n]$.

Terzo, si considerino i gradi di libertà di spin degli elettroni. Poiché il potenziale efficace $v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ non contiene lo spin dell'elettrone, le soluzioni di (5.18) sono doppiamente degeneri; per ogni autovalore ε_i ci sono due soluzioni indipendenti che condividono lo stesso fattore orbitale. Si indichino con $\phi_i(\mathbf{x})\alpha(s)$ e $\phi_i(\mathbf{x})\beta(s)$. Nel caso di un numero pari di elettroni, la densità di elettroni con α -spin è uguale a quella di elettroni con β -spin, così si ha

$$n(\mathbf{x}) = 2n^\alpha(\mathbf{x}) = 2n^\beta(\mathbf{x}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (5.23)$$

Per un numero dispari di elettroni si ha invece,

$$n(\mathbf{x}) = n^\alpha(\mathbf{x}) + n^\beta(\mathbf{x}), \quad (5.24)$$

dove usualmente $n^\alpha(\mathbf{x})$ differisce da $n^\beta(\mathbf{x})$ solamente per un orbitale.

Infine alcune osservazioni sul quadro teorico non interagente di Kohn-Sham. L'Hamiltoniano di Kohn-Sham \widehat{H}_N^s corrisponde a quello di (5.9), con $v^s(\mathbf{x}) = v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$, e il determinante di Slater (5.10) ottenuto dagli N orbitali KS $\{\psi_i\}$ corrisponde ad un auto-stato di \widehat{H}_N^s con energia totale data dalla somma delle singole energie degli orbitali $\{\varepsilon_i\}$. L'Hamiltoniano \widehat{H}_N^s definisce il sistema di particelle non interagenti di Kohn-Sham. Gli N orbitali da utilizzare per risolvere le equazioni di Kohn-Sham sono quelli che minimizzano l'energia totale (5.20), tuttavia nei calcoli pratici viene utilizzato il set di orbitali con gli autovalori ε_i più bassi. Questo costruito teorico non presenta un significato fisico e non rappresenta un'approssimazione del vero sistema di particelle interagenti, produce solamente la medesima densità $n(\mathbf{x})$.

5.2 Funzionale dell'energia cinetica

La definizione di Kohn-Sham di $K_N^s[n]$ è restrittiva in quanto è valida solamente per densità v -rappresentabili, ovvero densità che sono quelle dello stato fondamentale per un qualsiasi sistema non interagente. Per effettuare la ricerca variazionale è necessario un funzionale definito su un dominio più grande, quello delle densità N -rappresentabili. Il medesimo problema è stato affrontato per la definizione di Hohenberg-Kohn del funzionale universale $F[n]$ utilizzando la ricerca vincolata in §4.3.

In analogia con (4.51), $K_N^s[n]$ può essere definito con la formula di ricerca vincolata

$$\begin{aligned} K_N^s[n] &= \min_{\Psi_D \rightarrow n} \langle \Psi_D | \widehat{K}_N | \Psi_D \rangle \\ &= \min_{\sum |\psi_i|^2 = n} \left[\sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{x} \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{x}) \right], \end{aligned} \quad (5.25)$$

dove la ricerca è effettuata per tutte le funzioni d'onda Ψ_D costruite da un singolo determinante e che restituiscono la densità n . La seconda riga segue dalla prima esprimendo la funzione d'onda Ψ_D in termine dei suoi N orbitali. Si noti che questa definizione è applicabile per tutte le densità N -rappresentabili, in quanto ogni densità può essere decomposta in N orbitali ortonormali, vedere §4.2.

Un funzionale $\tilde{K}_N^s[n]$ può essere definito diversamente, estendendo la ricerca (5.25) a tutte le funzioni d'onda antisimmetriche e non solamente a quelle derivanti da un singolo determinante. Si ha così

$$\tilde{K}_N^s[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{K}_N | \Psi \rangle. \quad (5.26)$$

Vale sempre

$$\tilde{K}_N^s[n] \leq K_N^s[n] \quad (5.27)$$

in quanto la ricerca in (5.26) viene effettuata su un dominio più grande di (5.25). Tuttavia, per una densità n che sia v -rappresentabile non interagente e che corrisponde ad uno stato fondamentale non degenere, è valida la relazione

$$\tilde{K}_N^s[n] = K_N^s[n]. \quad (5.28)$$

Dimostrazione. La (5.28) può essere ricavata come segue

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{K}_N | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{K}_N + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{x}_i) | \Psi \rangle - \int d^3 \mathbf{x} v(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}), \quad (5.29)$$

poiché n è v -rappresentabile non interagente, si può scegliere $v(\mathbf{x})$ in (5.29) in modo che sia il potenziale per il quale $n(\mathbf{x})$ sia la densità dello stato fondamentale di N elettroni non interagenti. Di conseguenza il minimo si ottiene per la corrispondente funzione d'onda ottenuta dal determinante. La condizione di non degenerazione è importante perché altrimenti Ψ potrebbe essere il risultato di una combinazione lineare di determinanti.

Il fulcro della teoria di Kohn-Sham è quello di esprimere la parte dominante dell'energia cinetica $K_N[n]$ tramite $K_N^s[n]$, in modo che quest'ultima sia nota in termini degli orbitali di Kohn-Sham. Si ha

$$\tilde{K}_N^s[n] \leq K_N[n], \quad (5.30)$$

in quanto $\tilde{K}_N^s[n]$ corrisponde al valore di aspettazione di \hat{K}_N per la funzione d'onda che minimizza $\langle \Psi | \hat{K}_N | \Psi \rangle$, mentre $K_N[n]$ corrisponde al valore di aspettazione di \hat{K}_N per la

Atomo	$K_N[n] - K_N^s[n]$ (eV)
H ⁻	0.8
He	1.0
Li ⁺	1.1
Be ²⁺	1.1
Li	1.7
Be	2.0

Tabella 5.1: valori presi da una tabella più estesa in Almbladh e Pedroza (1984).[10]

funzione d'onda che minimizza $\langle \Psi | \widehat{K}_N + \widehat{U}_N | \Psi \rangle$. Quindi per una densità v -rappresentabile di uno stato fondamentale non degenerare, da (5.28) e (5.30), si ottiene

$$K_N^s[n] \leq K_N[n]. \quad (5.31)$$

La disuguaglianza (5.31) ha un'importante conseguenza; ovvero, il teorema del viriale per un atomo o molecola non sarebbe valido se l'energia cinetica fosse $K_N^s[n]$ e l'energia potenziale fosse la restante parte di energia. L'energia di correlazione e scambio definita in (5.14) contiene una componente positiva di energia cinetica. Alcuni valori della differenza $K_N[n] - K_N^s[n]$, presi da "Density-functional exchange-correlation potentials and orbital eigenvalues for light atoms" (Almbladh e Pedroza 1984), sono riportati in Tabella 5.1. La differenza di queste energia è di pochi elettronvolt per la maggior parte dei sistemi atomici e molecolari, dello stesso ordine di grandezza dell'energia di correlazione.

Infine si osservi che l'approccio diretto all'energia cinetica del modello di Thomas-Fermi, e di quelli connessi, in realtà risulta un approccio a $K_N^s[n]$ e non a $K_N[n]$.

5.3 Approssimazione di densità locale e $X\alpha$

Le equazioni di Kohn-Sham (5.16)-(5.19) lasciano il funzionale di correlazione e scambio $E_{xc}[n]$ incognito, è quindi necessaria una sua forma esplicita per specificare le equazioni. La più semplice approssimazione di questo funzionale è quella locale.

In §4.4 l'approssimazione ad un gas uniforme di elettroni è stata utilizzata per ottenere il funzionale di Thomas-Fermi (4.90) per l'energia cinetica e il funzionale di Dirac (4.91) per l'energia di scambio. Ora che l'energia cinetica $K_N^s[n]$ è trattata dalla teoria di Kohn-Sham, si può utilizzare l'approssimazione di gas uniforme di elettroni solamente per la parte rimasta incognita del funzionale dell'energia. Si introduca così l'approssimazione di densità locale (LDA) per l'energia di correlazione e scambio,

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int d^3 \mathbf{x} n(\mathbf{x}) \varepsilon_{xc}(n), \quad (5.32)$$

dove $\varepsilon_{xc}(n)$ indica l'energia di correlazione e scambio per una particella in un gas di elettroni uniforme di densità n . Il potenziale di correlazione e scambio corrispondente a (5.17) diventa

$$v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{x}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}}{\delta n(\mathbf{x})} = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{x})) + n(\mathbf{x}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(n)}{\delta n}, \quad (5.33)$$

e le equazioni per gli orbitali di Kohn-Sham si riscrivono

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int d^3 \mathbf{x}' \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + v(\mathbf{x}) + v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{x}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (5.34)$$

La soluzione autoconsistente di (5.34) definisce l'approssimazione di densità locale di Kohn-Sham (KS-LDA).

La funzione $\varepsilon_{xc}(n)$ può essere separata nelle sue componenti di correlazione e scambio

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n), \quad (5.35)$$

dove la componente di scambio è già stata ottenuta dal funzionale di energia di scambio di Dirac (4.91),

$$\varepsilon_x(n) = C_x n(\mathbf{x})^{\frac{1}{3}}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.36)$$

Per quanto riguarda l'energia di correlazione $\varepsilon_c(n)$ non è nota una espressione esplicita, tuttavia sono disponibili valori molto accurati ottenuti grazie al metodo Monte Carlo applicato da Ceperley e Alder (*"Ground-State of the Electron-Gas by A Stochastic Method"*). Sulla base di questi risultati sono state presentate varie espressioni analitiche ottenute con sofisticati schemi di interpolazione. La rappresentazione di $\varepsilon_c(n)$ maggiormente utilizzata è quella sviluppata da Vosko, Wilk e Nusair (*"Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis"*, 1980).

L'utilizzo dell'approssimazione di densità locale per lo studio di atomi o molecole corrisponde ad assumere che l'energia di correlazione e scambio, per un sistema non uniforme, siano ottenibili applicando i risultati del gas di elettroni uniforme a porzioni infinitesimali della distribuzione elettronica, ognuna contenente $n(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}$ elettroni, per poi sommarne su tutto lo spazio i contributi individuali $\varepsilon_c n(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}$.

La LDA è applicabile solamente a sistemi con una densità che varia lentamente e non può essere formalmente giustificata per sistemi altamente disomogenei. Precedentemente

a questa, un altro metodo fu proposto da Slater (*"A Simplification of the Hartree-Fock Method"*, 1951) come semplificazione del metodo Hartree-Fock, il metodo $X\alpha$. L'approssimazione si basa sul semplificare l'operatore non locale di Fock (2.11) con un operatore locale. Utilizzando il modello del gas di elettroni uniforme si ottiene l'equazione $X\alpha$ (chiamata anche equazione di Hartree-Fock-Slater)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int d^3\mathbf{x}' \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} + v(\mathbf{x}) + v_{x\alpha}(\mathbf{x}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (5.37)$$

con il potenziale locale $X\alpha$ definito

$$v_{X\alpha}(\mathbf{x}) = -\frac{3}{2}\alpha \left[\frac{3}{\pi}n(\mathbf{x}) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (5.38)$$

dove il parametro α è stato inizialmente posto uguale a 1.

L'equazione $X\alpha$ è equivalente all'approssimazione di densità locale (5.34) se si trascura l'energia di correlazione. Ovvero, utilizzando l'equazione di Dirac (4.91)

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = -S_D[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d^3\mathbf{x} n(\mathbf{x})^{\frac{4}{3}} \quad (5.39)$$

e

$$v_x^{\text{LDA}}(\mathbf{x}) = -\left(\frac{3}{\pi}n(\mathbf{x}) \right), \quad (5.40)$$

quindi l'equazione di Kohn-Sham risultante corrisponde esattamente all'equazione $X\alpha$ con $\alpha = 2/3$. Il valore di α viene regolato in base al problema affrontato, alcuni valori sono riportati in Tab. 5.2, presa da Parr e Yang[4].

Il metodo $X\alpha$ può essere considerato come una formulazione di funzionale di densità con l'energia di correlazione trascurata e con il funzionale dell'energia di scambio approssimato a

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = -\frac{3}{2}\alpha S_D[n] = -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d^3\mathbf{x} n(\mathbf{x})^{\frac{4}{3}}. \quad (5.41)$$

Questo metodo differisce dal modello di Thomas-Fermi-Dirac della sezione §4.4 solamente per il funzionale dell'energia cinetica. Nel modello $X\alpha$ viene utilizzato il più accurato $K_N^s[n]$ al posto di $K_N[n]$ del modello TFD.

I primi risultati di LDA ottenuti da Tong e Sham (1966) sono confrontati in Tab. 5.3 con i valori ottenuti con Hartree-Fock, $X\alpha$ e sperimentalmente. I dati mostrano

Atomo (Z)	α
H(1)	0.978
He(2)	0.773
Li(3)	0.781
Be(4)	0.768
B(5)	0.765
C(6)	0.759
N(7)	0.752
O(8)	0.744
F(9)	0.737
Ne(10)	0.731
Ar(18)	0.722
Kr(36)	0.706

Tabella 5.2: valori di α per atomi neutri calcolati da Schwarz in modo autoconsistente, così che i risultati ottenuti dall'approssimazione $X\alpha$ combaciassero con quelli del metodo Hartree-Fock.

Atomo	$X\alpha$ ($\alpha = \frac{2}{3}$)	$X\alpha$ ($\alpha = 1$)	LDA	Hartree-Fock	Esperimento
He	-2.72	-2.70	-2.83	-2.86	-2.90
Li	-7.17	-7.15	-7.33	-7.43	-7.48
Ne	-127.49	-127.38	-128.12	-128.55	-128.94
Ar	-524.51	-524.35	-525.85	-526.82	-527.60

Tabella 5.3: valori consigliati di α per atomi neutri.

che il valore $\alpha = 2/3$ fornisce energie totali leggermente migliori di $\alpha = 1$. Tuttavia l'utilizzo dell'energia di scambio della LDA (5.39) lascia circa il 10% di errore dell'energia di scambio di Hartree-Fock, questa è la maggior fonte di errore dell'approssimazione di densità locale poiché l'energia di correlazione ha un ordine di grandezza inferiore.

Successivamente, un'importante prima applicazione del metodo LDA a sistemi molecolari fu effettuata da Gordon e Kim (1972). Venne utilizzato il funzionale dell'energia di Thomas-Fermi-Dirac (4.94) con una correzione per l'energia di correlazione ottenuta con l'approssimazione di densità locale.

L'applicazione dell'LDA a sistemi molecolari, compiuta da Gunnarsson, Harris e Jones (1977), ha mostrato come l'approssimazione di densità locale possa descrivere i legami molecolari accuratamente, superando in precisione il metodo Hartree-Fock.

Negli anni '70, mentre i limiti del modello KS-LDA venivano delineati, si consolidò l'estensione spin-polarizzata della teoria del funzionale di densità e la corrispondente approssimazione di Kohn-Sham (KS-LSDA), la quale risulterà essere superiore.

Bibliografia

- [1] J. E. Harriman, *Orthonormal orbitals for the representation of an arbitrary density*, *Phys. Rev. A*, 24:680-682, Aug 1981.
- [2] L. D. Landau e E. M. Lifšits, *Meccanica quantistica: teoria non relativistica*, Boringhieri, 1969.
- [3] S. Flügge, *Practical quantum mechanics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [4] R. G. Parr e W.-T. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, USA, 1994.
- [5] E. K. U. Gross R. M. Dreizler, *Density functional theory*, Springer, 1996.
- [6] J. da Providência (eds.) W. Kohn (auth.), R. M. Dreizler, *Density Functional Methods In Physics*, NATO ASI Series 123. Springer US, 1 edition, 1985.
- [7] R. Zucchini, *Quantum mechanics: Lecture notes*, Dipartimento di Fisica ed Astronomia, Bologna.
- [8] R. Zucchini, *Quantum statistical mechanics*, Dipartimento di Fisica ed Astronomia, Bologna.
- [9] L. Gallerani, *Equazione di Thomas-Fermi in fisica atomica*, Tesi di laurea, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, Dipartimento di Fisica ed Astronomia, 2017.
- [10] C. O. Almbladh e A. C. Pedroza, *Density-functional exchange-correlation potentials and orbital eigenvalues for light atoms*, *Phys. Rev. A*, 29:2322-2330, May 1984.