

# DFT seconda parte

equazioni di Kohn e Sham (1965)

# sistema fittizio $S$ ( $U = 0$ )

- $N$  elettroni non interagenti fra loro ( $U=0$ ) con densità (a un corpo) di stato fondamentale  $n_0(r)$  identica a quella del sistema vero [quello in cui c'è il potenziale esterno  $v_{\text{ext}}(r)$  e fra gli elettroni c'è repulsione coulombiana  $U$ ]
- per il 1° teorema HK esiste, a meno di una costante additiva, un solo potenziale esterno  $v_{\text{efficace}}(r)$  che genera  $n_0(r)$  attraverso l'equazione di Schrödinger
- siccome  $U = 0$ , un solo determinante di Slater di spin-orbitali di singolo elettrone è autostato esatto dell'hamiltoniana a  $N$  elettroni

# sistema fittizio $S$ ( $U = 0$ )

- siccome un solo determinante di Slater è autostato esatto dell'hamiltoniana a  $N$  elettroni, nello stato fondamentale degli  $N$  elettroni non interagenti la densità elettronica  $n_{SO}(r)$  [NB per ipotesi identica a  $n_o(r)$ ] e il valor medio  $T_s$  dell'energia cinetica si scrivono semplicemente ed esplicitamente in termini degli  $N$  spin-orbitali di singolo elettrone di energia piú bassa
- per il 2° teorema HK, siccome  $U = 0$ , il valor medio dell'energia cinetica (nello stato fondamentale) coincide con il funzionale HK (lezioni della settimana precedente):  $F_{HK}[n_{SO}] = \langle \Psi_{SO} | T+U | \Psi_{SO} \rangle = \langle \Psi_{SO} | T | \Psi_{SO} \rangle = T_s[n_{SO}]$
- l'energia cinetica di stato fondamentale di un sistema di elettroni non interagenti  $T_s$  è un funzionale della densità:  $T_s = T_s[n]$  che si scrive esplicitamente in termini degli  $N$  spin-orbitali  $\psi_i$  (non della densità  $n$ )

# ritorno al sistema vero ( $U \neq 0$ )

L'escursione nel sistema  $S$  non interagente, insieme all'espressione dell'energia elettrostatica classica di una distribuzione di carica, consente di riscrivere il funzionale energia del sistema interagente  $E_{\text{vext}}[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  come somma di 4 funzionali:

$$E_{\text{vext}}[n] = T_S[n] + E_H[n] + E_{\text{XC}}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \text{ dove}$$

- $T_S[n]$  è l'energia cinetica del sistema non interagente  $S$  che ha densità identica a quella del sistema vero interagente
- $E_H[n] = \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  è l'energia elettrostatica
- $V[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  è il termine di potenziale esterno
- $E_{\text{XC}}[n] = F_{\text{HK}}[n] - T_S[n] - E_H[n]$  è un funzionale universale della densità per ora incognito, che chiamiamo "energia di scambio e correlazione" per ragioni che vediamo subito

# equazioni di Kohn e Sham

La stazionarietà di  $E_{\text{vext}}[n]$  rispetto a variazioni della densità intorno a quella di stato fondamentale  $n_0$  (2° teorema HK), insieme alla possibilità di esprimere (grazie al "cavallo di Troia" del sistema non interagente  $S$ ) la densità del sistema vero come somma di quadrati di spin-orbitali di singola particella ("orbitali di Kohn e Sham") si traduce in equazioni di campo autoconsistente:

- minimizzazione del funzionale energia  $E_{\text{vext}}[n]$  (con vincolo di ortonormalità per gli orbitali spaziali di singola particella indipendenti) →  
→ equazioni di campo autoconsistente per gli orbitali di Kohn e Sham
- formalmente identiche alle equazioni Hartree-Fock, salvo che qui figura un termine ancora ignoto, il "potenziale di scambio e correlazione"  $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{XC}} / \delta n(\mathbf{r})$  (un potenziale locale, moltiplicativo) là dove, nelle equazioni Hartree-Fock, compariva il potenziale (nonlocale) di scambio
- il nome "scambio e correlazione" deriva dal fatto che lo scarto fra energia Hartree-Fock e energia esatta del sistema interagente viene definita convenzionalmente "energia di correlazione"; e qui non abbiamo ancora fatto alcuna approssimazione, quindi (se conoscessimo  $E_{\text{XC}}$ ) queste equazioni ci fornirebbero l'energia esatta dello stato fondamentale

# LDA (local density approximation)

$$E_{\text{XC}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{HEG}}(n(\mathbf{r}))$$

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{HEG}}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \left. \frac{d\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{HEG}}}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})}$$

- richiede l'energia HEG (jellium): scambio Hartree-Fock, formula di di Wigner (1934), fit analitici dei risultati QMC con andamenti limite incorporati (dopo il 1980)
- funziona molto meglio di quanto si immaginerebbe per atomi, molecole e solidi
- boom delle applicazioni, "conversione" dei chimici, Nobel a Kohn)
- spin DFT, precisazioni sulle ipotesi dei teoremi HKS, funzionali  $E_{\text{XC}}[n]$  piú generali di quelli basati sulla densità locale

# cenni storici

- approssimazione  $X\alpha$  (nota anche come "Slater exchange" o Hartree-Fock-Slater)
- diverso interesse di Fisici e Chimici per la struttura elettronica di atomi, molecole e solidi fra gli anni trenta e gli anni settanta del secolo scorso
- teorie semiempiriche, approssimazioni, potenza di calcolo, riproducibilità dei risultati numerici
- teorie "ab initio", pseudopotenziali