EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER PER ELETTRONI INDIPENDENTI $\hat{h}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$

$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r})$ CON POTENZIALE PERIODICO $v(\vec{r}+\vec{R}) = v(\vec{r})$

VOLUME $V = N\Omega$, CONDIZIONI PERIODICHE AL BORDO

N CELLE DI VOLUME Ω E POSIZIONE $\vec{R}$

RETICOLO RECIPROCO $\vec{G}$: $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2m\pi$

BLOCH $\quad \hat{h}|n\vec{k}\rangle = \varepsilon_n(\vec{k})|n\vec{k}\rangle$

$$\langle\vec{r}|n\vec{k}\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}}(\vec{k}) e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

$$\langle n'\vec{k}'|n\vec{k}\rangle = \delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{nn'}$$

$$\int_\Omega |u_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3r = \Omega$$

ONDE PIANE $\quad |n\vec{k}\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}}(\vec{k})|\vec{k}+\vec{G}\rangle$

EQUAZIONE SECOLARE

$$\sum_{\vec{G}'}\left[h_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k})\delta_{\vec{G}\vec{G}'}\right] c_{n\vec{G}'}(\vec{k}) = 0$$

$$h_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) = \frac{|\vec{k}+\vec{G}|^2}{2}\delta_{\vec{G}\vec{G}'} + v_{\vec{G}'-\vec{G}}$$

$\vec{G}$ è un indice discreto, le δ sono di Kronecker

la parte cinetica dipende da $\vec{k}$ ed è diag. in $\vec{G},\vec{G}'$

il potenziale non dipende da $\vec{k}$ e non è diag. in $\vec{G},\vec{G}'$

DENSITY FUNCTIONAL THEORY

$$v_{\vec{G}} = \sum_{\vec{\tau}} e^{-i\vec{G}\vec{\tau}} \frac{4\pi Z_{\vec{\tau}}}{\Omega G^2} + \frac{4\pi n_{\vec{G}}}{G^2} + v^{xc}_{\vec{G}}$$

ORBITALI ATOMICI $\quad \langle\vec{r}|\alpha\vec{\tau}\vec{R}\rangle = \psi_{\alpha\vec{\tau}}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau})$

SOMME DI BLOCH $\quad |\alpha\vec{\tau};\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}}|\alpha\vec{\tau}\vec{R}\rangle$

ciascuna somma di Bloch

soddisfa: $\langle\vec{r}+\vec{R}|\alpha\vec{\tau};\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k}\vec{R}}\langle\vec{r}|\alpha\vec{\tau};\vec{k}\rangle$

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals

$$|n\vec{k}\rangle = \sum_{\alpha\vec{\tau}} c_{n\alpha\tau}(\vec{k})|\alpha\vec{\tau};\vec{k}\rangle$$

$$\langle\vec{k}+\vec{G}|\alpha\vec{\tau};\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{\tau}} \tilde{\psi}_{\alpha\vec{\tau}}(\vec{q}=\vec{k}+\vec{G})$$

ONDE PIANE

$$\langle\vec{r}|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}}$$

$$\langle\vec{k}'+\vec{G}'|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{\vec{G}\vec{G}'}$$

$$\tilde{v}(\vec{q}) = \int_V d^3r\, e^{-i\vec{q}\vec{r}} v(\vec{r})$$

$$v_{\vec{G}} = \frac{1}{V}\tilde{v}(\vec{q}=\vec{G}) = \frac{1}{\Omega}\int_\Omega d^3r\, e^{-i\vec{G}\vec{r}} v(\vec{r})$$

un caso particolare interessante è quando ho una sovrapposizione di funzioni ciascuna centrata su uno degli atomi:

se $v(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}}\sum_{\vec{\tau}} v^{atom}_{\vec{\tau}}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau})$

ottengo $\quad v_{\vec{G}} = \frac{1}{V}\tilde{v}(\vec{q}=\vec{G})$

$$= \frac{1}{\Omega}\sum_{\vec{\tau}} e^{-i\vec{G}\vec{\tau}} \tilde{v}^{atom}_{\vec{\tau}}(\vec{q}=\vec{G})$$

NB! Nella formula sotto "DENSITY FUNCTIONAL THEORY" è inserita per brevità soltanto la parte coulombiana puntiforme di ciascuno ione presente nella cella **R** ($Z\tau$ sarebbe la carica positiva dello ione sito in τ); la parte nonlocale dello pseudopotenziale ionico in questa formula non figura e implicherebbe una dipendenza più complicata da k+G, k+G'.