

DFT seconda parte

equazioni di Kohn e Sham

Giovanni B. Bachelet (2015)

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 $v_S(r)$ 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: $F_{HK}[n_{SO}] = \langle \Psi_{SO} | T+U | \Psi_{SO} \rangle = \langle \Psi_{SO} | T | \Psi_{SO} \rangle = T_s[n_{SO}]$
- 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 ψ_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
- equazioni formalmente identiche a quelle 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: se conoscessimo E_{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, premio Nobel a Kohn (1998)
- 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