



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Facoltà di Scienze e Tecnologie

Laurea Triennale in fisica

Davide Benjamin Galletti

Il gas elettronico in "discesa": implementazione del metodo del funzionale densità

Anno: 2023/2024

Numero Matricola: 964826

benjamin.galletti01@gmail.com

via Celoria 16

Milano

Relatore: Prof. Dr. Nicola Manini

Correlatore: Prof. Dr. Giovanni Onida

Alla mia famiglia. Grazie.

Indice

Sommario	vi
Capitolo 1 Sistemi many-body e teoria del funzionale densità	1
1.1 Introduzione	1
1.2 Sistemi many-body	3
1.2.1 Sistemi di N particelle	3
1.2.2 Particelle identiche	4
1.2.3 Indistinguibilità particelle identiche	8
1.2.4 Lo spazio fermionico \mathcal{H}_A	10
1.3 Teoria del funzionale densità (DFT)	12
1.3.1 Teoremi di Hohenberg-Kohn	12
1.3.2 Equazione di TF	16
1.3.3 Schema Kohn-Sham	21
Capitolo 2 Il gas elettronico in "discesa"	27
2.1 Presentazione	27
2.2 I quantizzazioni	28
2.2.1 Hamiltoniana	28
2.2.2 Interazione tra cariche positive	30
2.2.3 Interazione tra cariche negative e positive	31
2.3 II quantizzazione	31
2.3.1 Base	32
2.3.2 Energia di singola particella	32
2.3.3 Interazione elettrone-elettrone	33
2.3.4 Limite Coulombiano: Hamiltoniana totale	36
Capitolo 3 Il modello di Thomas-Fermi	40
3.1 Il metodo di TF per il gas elettronico in "discesa"	40
3.1.1 Funzionale di TF	40
3.1.2 Equazione di TF	42
3.1.3 Termine di Coulomb	42
3.1.4 Energia totale	44
3.2 Implementazione computazionale	45
3.3 Risultati	48

3.3.1	Densità superficiale in funzione del potenziale chimico	48
3.3.2	Densità a fissato K	49
3.3.3	Densità a fissato σ	51
3.3.4	Energia	53
Capitolo 4	Il modello di Kohn-Sham	55
4.1	Il metodo di KS per il gas elettronico in "discesa"	55
4.1.1	Funzionale ed equazione di KS	55
4.1.2	Energia cinetica.	56
4.1.3	Energia di scambio e correlazione	57
4.1.4	Energia totale	58
4.1.5	Energia di Fermi	59
4.1.6	Densità elettronica	61
4.1.7	Espressione alternativa della energia totale	62
4.2	Implementazione computazionale	63
4.3	Risultati	68
4.3.1	Densità a fissato K	68
4.3.2	Densità a fissato σ	69
4.3.3	Livelli energetici	71
4.3.4	Sotto-bande	72
4.3.5	Autofunzioni	74
4.3.6	Energia	76
4.3.7	Il gas elettronico in assenza di forza esterna	78
Capitolo 5	Discussione e confronto tra i metodi di TF e KS: conclusioni	81
5.1	Densità	81
5.2	Energia	84
5.3	Conclusioni	86
Appendice A	Derivata funzionale: breve trattazione	87
A.1	Definizione derivata funzionale	87
A.2	Funzionali:	88
Appendice B	Dimostrazione primo teorema di HK	91
Appendice C	Valor medi di operatori su stati anti-simmetrizzati:	94

Appendice D II quantizzazione	97
D.1 Spazi di Fock	97
D.2 Operatori di creazione e distruzione: regole di anti-commutazione	98
D.3 Operatori ad 1 corpo e 2 corpi	102
D.4 Operatori a 2 particelle.	103
Bibliografia	105

Sommario

Nel presente lavoro di tesi ci proponiamo di studiare, tramite la teoria del funzionale densità (DFT), un modello - il gas elettronico in "discesa" - rappresentante un sistema a multi-elettroni caratterizzato dall'avere una particolare simmetria: l'essere infinito in due dimensioni lungo il piano xy e confinato a rimanere in un intervallo di lunghezza finita pari a L nella terza; direzione in cui è presente un potenziale esterno - in linea di principio di forma arbitraria - assunto lineare $V = Kz$, cioè tale da determinare una forza costante K . Tale simmetria permette di separare il problema in modo tale da trattare esattamente le soluzioni lungo il piano trasversale xy e dover studiare numericamente solo il moto lungo z . Affinché il problema sia ben posto, le cariche negative degli elettroni sono controbilanciate da un background di cariche positive assunto per semplicità in approssimazione di gellio. Nella prima parte presentiamo due possibili applicazioni della teoria del funzionale densità: l'equazione di Thomas-Fermi (TF) e la parametrizzazione di Kohn-Sham (KS) in approssimazione di densità locale (LDA). Per entrambi i metodi poi sviluppiamo un programma per implementare un metodo iterativo auto-consistente finalizzato alla ricerca della energia di stato fondamentale del gas elettronico in esame: ne discutiamo le metodologie computazionali e riportiamo i risultati ottenuti. Per entrare nel dettaglio, nel capitolo 1 trattiamo il background teorico sottostante tale discussione: la teoria many-body e la teoria del funzionale densità in generale e nelle due declinazioni principali, i metodi di TF e di KS. Nel capitolo 2 presentiamo in modo più rigoroso e preciso il modello del gas elettronico in "discesa": ne scriviamo in particolare l'Hamiltoniana in I e II quantizzazione verificando che l'energia per unità di superficie sia una quantità finita. Nel capitolo 3 e 4 invece implementiamo rispettivamente i metodi di TF e KS al problema in esame e illustriamo i risultati della simulazione.

Capitolo 1

Sistemi many-body e teoria del funzionale densità

In questa prima parte introduciamo sinteticamente i concetti teorici fondamentali alla base del seguente lavoro di tesi: più precisamente, dopo una breve presentazione della teoria a multi-corpi in fisica quantistica, specializziamo il problema a sistemi di N particelle fermioniche di spin $1/2$, per poi discutere, a partire dai teoremi di Hohenberg-Kohn (HK), la DFT, una teoria di cui considereremo successivamente due delle principali applicazioni: il metodo di TF e lo schema di KS in approssimazione LDA.

1.1 Introduzione

In termini generali uno degli obiettivi principali nello studio di un generico sistema fisico nell'ambito della fisica quantistica è la risoluzione dello spettro dell'equazione agli autovalori:

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.1)$$

ove $|\Psi\rangle$, in rappresentazione spaziale e di spin, assume la forma: $\langle w_1, \dots, w_N | \Psi \rangle = \Psi(w_1, \dots, w_N)$ per $w_\mu = (\mathbf{x}_\mu, s_\mu)$ con $\mu = 1, 2, \dots, N$. In pratica tuttavia siamo in grado di risolvere analiticamente solo una ristretta e speciale classe di problemi specifici di meccanica quantistica, i quali fungono da paradigmi e punto di partenza per trattare situazioni più articolate: un esempio emblematico è l'atomo di idrogeno che funge essenzialmente da tassello fondamentale per la costruzione di tutta la fisica atomica definendone in qualche misura il linguaggio. Alla luce di ciò, al crescere della complessità del problema, quanto in prima battuta interessa nello studio di sistemi many-body, più che una trattazione completa e soluzione esatta della equazione (1.1), è il calcolo della energia di GS. D'altro canto tale obiettivo non può essere raggiunto attraverso un approccio puramente analitico, giacché non si conoscono soluzioni esatte dell'eq. (1.1) a multi-corpi di cui sopra: ragion per cui ci si serve di opportuni

metodi numerici. Difatti, una ipotetica soluzione esatta dell'eq. (1.1) dovrebbe contemplare il moto correlato di N particelle interagenti, il che, oltre che forse anche non particolarmente utile per la conoscenza del sistema, risulta essere computazionalmente intrattabile: l'informazione contenuta dall'autofunzione many-body, all'aumentare di N , cresce in modo esponenziale. L'approssimazione che si introduce pertanto tipicamente si basa sull'assumere una Hamiltoniana per ogni particella della forma:

$$\hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{T} + \hat{V}^{eff} \quad (1.2)$$

dove \hat{V}^{eff} è un termine di campo medio che rappresenta il moto correlato delle particelle. Ragion per cui l'Hamiltoniana risulta essere separabile e dunque scrivibile come somma di N Hamiltoniane $\hat{\mathcal{H}}_{\mu}^{eff}$ commutanti di particelle non interagenti:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mu=1}^N \left(\hat{T}_{\mu} + \hat{V}_{\mu}^{eff} \right). \quad (1.3)$$

Con questa semplificazione possiamo andare a riscrivere, per particelle distinguibili, la funzione d'onda totale $\Psi_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N}(w_1, w_2, \dots, w_N)$ fattorizzandola in funzioni d'onda a singola particella $u_{\alpha_{\mu}}(w_{\mu})$, dove $w_{\mu} = (\mathbf{x}_{\mu}, s_{\mu})$ è la coppia di variabili posizione e spin della μ -esima particella. L'indice α_{μ} identifica il set di numeri quantici relativi al μ -esima funzione d'onda. Ognuno di questi $u_{\alpha_{\mu}}(w_{\mu})$ è ottenuto risolvendo l'equazione agli autovalori:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mu}^{eff} |u_{\alpha_{\mu}}\rangle = \varepsilon_{\alpha_{\mu}} |u_{\alpha_{\mu}}\rangle \quad (1.4)$$

dove $\varepsilon_{\alpha_{\mu}}$ sono gli autovalori della μ -esima l'Hamiltoniana efficace $\hat{\mathcal{H}}_{\mu}^{eff}$. Poiché siamo interessati ad un sistema di elettroni e quindi di particelle fermioniche, dobbiamo considerare l'anti-simmetrizzazione della funzione d'onda $\Psi_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N}(w_1, w_2, \dots, w_N)$. Anticipiamo che questo lo possiamo esprimere sotto forma di determinante di Slater:

$$\Psi_A(w_1, w_2, \dots, w_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha_1}(w_1), & \cdots & u_{\alpha_1}(w_N) \\ u_{\alpha_2}(w_1) & \cdots & u_{\alpha_2}(w_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{\alpha_N}(w_1) & \cdots & u_{\alpha_N}(w_N) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

L'accuratezza di una siffatta descrizione dipende strettamente dalla scelta del potenziale di interazione efficace, il quale determinerà un set di autofunzioni a singola particella la cui anti-simmetrizzazione darà la soluzione del problema many-body analizzato di N particelle fermioniche. Approfondiamo più nel dettaglio i sistemi a multi-particelle.

1.2 Sistemi many-body

Presentiamo in questa sezione brevemente la teoria fondamentale dietro i sistemi a multi-corpi e in particolare ci focalizziamo su sistemi di N particelle identiche. L'obiettivo è introdurre formalmente lo spazio di particelle fermioniche all'interno del quale studiare il gas elettronico in esame. Per questa discussione il materiale di riferimento principale è dato dalle dispense [8].

1.2.1 Sistemi di N particelle

Per studiare i sistemi many-body in meccanica quantistica introduciamo innanzitutto gli spazi a multi-particelle, i quali sono definiti come il prodotto diretto degli spazi di Hilbert di singola particella. Per indicarli usiamo l'espressione:

$$\mathcal{H}(N) = \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N = \otimes_{\mu=1}^N \mathcal{H}_\mu \quad (1.6)$$

dove \mathcal{H}_μ identifica lo spazio di Hilbert della particella μ -esima. In maniera più formale per definizione costruiamo tale spazio a partire dagli stati fattorizzati, cioè, più esplicitamente, dalla chiusura delle combinazioni lineari finite dei ket di stato:

$$|u_1 \dots u_N\rangle = |u_1\rangle \otimes \cdots \otimes |u_N\rangle = \otimes_{\mu=1}^N |u_\mu\rangle, |u_\mu\rangle \in \mathcal{H}_\mu \quad (1.7)$$

dove al momento i ket $|u_\mu\rangle$ rappresentano elementi generici di \mathcal{H}_μ , senza che necessariamente siano appartenenti ad una particolare base: scelta che tipicamente risulterà essere la più conveniente. Tale spazio, anch'esso risultante essere di Hilbert, ha prodotto scalare definito come:

$$\langle u_1 \dots u_N | v_1 \dots v_N \rangle = \langle u_1 | v_1 \rangle_1 \dots \langle u_N | v_N \rangle_N = \prod_{\mu=1}^N \langle u_\mu | v_\mu \rangle_\mu \quad (1.8)$$

dove il prodotto interno $\langle \cdot | \cdot \rangle_\mu$ è quello relativo allo spazio \mathcal{H}_μ . Un'altra proprietà importante è che il prodotto tensore è lineare nei suoi argomenti:

$$|u_1 \dots \lambda u_\mu + \chi u_\nu \dots u_N\rangle = \lambda |u_1 \dots u_\mu \dots u_N\rangle + \chi |u_1 \dots u_\nu \dots u_N\rangle . \quad (1.9)$$

Consideriamo a questo punto per ogni spazio μ -esimo a singola particella le basi di autovettori $|\alpha_\mu\rangle$ e $|\beta_\mu\rangle$. Se queste basi le prendiamo ortonormali varrà:

$$\langle \alpha_1 \dots \alpha_N | \beta_1 \dots \beta_N \rangle = \langle \alpha_1 | \beta_1 \rangle_1 \dots \langle \alpha_N | \beta_N \rangle_N = \prod_{\mu=1}^N \delta_{\alpha_\mu \beta_\mu} . \quad (1.10)$$

In generale pertanto abbiamo che lo spazio a multi-particelle $\mathcal{H}(N)$ sarà costituito da tutti i vettori scrivibili come:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} c_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^\Psi |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle \quad (1.11)$$

dove $c_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^\Psi$ sono numeri complessi e $|\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$ è una base dello spazio a multi-particelle costruita a partire da basi di singola particella. Una importante osservazione è che se gli stati di questa base sono stati prodotto diretto, una loro generica sovrapposizione non è garantito che invece lo sia. Distinguiamone perciò due categorie: da un lato gli stati prodotto diretto, i quali sono dati da $|\Psi\rangle = \otimes_{\mu=1}^N (\sum_{\alpha_\mu} c_{\alpha_\mu}^\Psi |\alpha_\mu\rangle)$ e possono essere sempre scritti nella forma (1.45); dall'altro i cosiddetti stati *entangled*, per il quali non c'è alcuna maniera di esprimerli come prodotto di una generica sovrapposizione degli stati di base ma che comunque soddisfano (1.45). Per quanto concerne invece gli operatori a singola particella abbiamo che l'operatore \hat{O} sullo spazio \mathcal{H}_μ corrisponde all'operatore $\hat{O}(\mu)$ sullo spazio $\mathcal{H}(N)$. In breve:

$$\hat{O}(\mu) |u_1 \dots u_\mu \dots u_N\rangle = \left| u_1 \dots \hat{O} u_\mu \dots u_N \right\rangle . \quad (1.12)$$

Va da sé che per costruzione abbiamo che operatori di differenti particelle commutano, cioè $[\hat{O}(\mu), \hat{O}'(\nu)] = 0 \quad \forall \mu \neq \nu$.

1.2.2 Particelle identiche

Se le N particelle sono identiche, gli spazi $\mathcal{H}_1, \dots, \mathcal{H}_N$ sono semplici copie del medesimo spazio a singola particella \mathcal{H} , cioè $\mathcal{H}(N) = \otimes^N \mathcal{H}$. Pertanto, giacché i vettori

u_1, \dots, u_N sono tutti elementi di \mathcal{H} , possiamo introdurre particolari operatori: gli operatori di permutazione. Se σ è la permutazione $\sigma(1, \dots, N) = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$, il corrispondente operatore su stati fattorizzati è della forma:

$$\hat{\Pi}_\sigma |u_1, \dots, u_N\rangle = |u_{\sigma_1}, \dots, u_{\sigma_N}\rangle . \quad (1.13)$$

Questi operatori possono poi essere estesi, assunta la linearità, all'intero spazio $\mathcal{H}(N)$, formando così una rappresentazione del gruppo non Abeliano delle permutazioni S_N :

$$\hat{\Pi}_\sigma \hat{\Pi}_{\sigma'} = \hat{\Pi}_{\sigma\sigma'}, \quad \hat{\Pi}_\sigma^\dagger = \hat{\Pi}_{\sigma^{-1}} . \quad (1.14)$$

Consideriamone una importante sottoclasse: i cosiddetti operatori di scambio. In totale ne esistono, dato uno spazio ad N particelle, un numero complessivo di $\frac{1}{2}N(N-1)$, caratterizzati dalla proprietà di scambiare gli stati occupati da due particelle. Lo scambio di particelle μ e ν in breve è espresso dall'operazione:

$$\hat{\Pi}_{\mu\nu} |u_1 \dots u_\mu \dots u_\nu \dots u_N\rangle = |u_1 \dots u_\nu \dots u_\mu \dots u_N\rangle . \quad (1.15)$$

Immediato è osservare che, poiché vale la relazione $\hat{\Pi}_{\mu\nu}^2 = \hat{I}$, abbiamo che $\hat{\Pi}_{\mu\nu}$ è autoaggiunto con autovalori ± 1 . Ricordiamone inoltre forse la proprietà più importante, cioè che ogni permutazione può essere fattorizzata in operatori di scambio in molteplici maniere, ma che tuttavia esiste una quantità invariante: la parità. Quanto si dimostra è che ogni permutazione ha determinante $+1$ o -1 se il numero di scambi è rispettivamente pari o dispari. A tal proposito osserviamo che da un punto di vista matriciale gli operatori di scambio sono matrici aventi righe e colonne di soli 0 e con un solo 1. Come è naturale che sia per una matrice di ordine N otteniamo in totale $N!$ possibilità. In particolare se la matrice identità è banalmente una matrice diagonale di tutti uni, una generica matrice di scambio la costruiamo prendendo due colonne o due righe e scambiandole. Se per esempio scambiamo la riga μ e ν avremo la matrice di scambio della particella μ con quella della particella ν . Inoltre, per il solo fatto che la matrice di scambio comporta uno scambio di colonne o righe rispetto alla matrice identità, abbiamo che avrà determinante $= -1$. Ne concludiamo pertanto che presa una generica matrice di permutazione, se la andiamo a scomporre, questa avrà determinante ± 1 in base al numero di scambi. Abbiamo così giustificato l'invarianza

per parità delle matrici di permutazione. Introduciamo a questo punto l'operatore di simmetrizzazione $\hat{S}(N)$ e l'operatore di anti-simmetrizzazione $\hat{A}(N)$ di N particelle. Per il simmetrizzatore abbiamo:

$$\hat{S}(N) = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \hat{\Pi}_\sigma . \quad (1.16)$$

Viceversa, l'anti-simmetrizzatore è definito come:

$$\hat{A}(N) = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} (\pm 1)^\sigma \hat{\Pi}_\sigma \quad (1.17)$$

dove $(\pm 1)^\sigma$ presente nell'anti-simmetrizzatore $\hat{A}(N)$ vale +1 per permutazioni pari e -1 per permutazioni dispari. Si verifica semplicemente:

$$\hat{\Pi}_\sigma \hat{S}(N) = \hat{S}(N) \hat{\Pi}_\sigma = \hat{S}(N), \quad \hat{\Pi}_\sigma \hat{A}(N) = \hat{A}(N) \hat{\Pi}_\sigma = (\pm 1)^\sigma \hat{A}(N) . \quad (1.18)$$

Dati questi operatori, possiamo andare a derivare in modo diretto alcune significative proprietà.

Prop.

$\hat{A}(N)$ è un proiettore, cioè:

$$\hat{A}(N)^\dagger = \hat{A}(N), \quad \hat{A}(N)^2 = \hat{A}(N) . \quad (1.19)$$

Dim. Notiamo che l'aggiunto dell'anti-simmetrizzatore è dato da:

$$\hat{A}(N)^\dagger = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (\pm 1)^\sigma \hat{\Pi}_{\sigma^{-1}} . \quad (1.20)$$

D'altra parte, avendo le permutazioni σ e le inverse σ^{-1} la stessa parità e coincidendo le somme sulle une o sulle altre, ne discende immediatamente l'auto-aggiunzionezza.

L'altra proprietà segue da (1.18), infatti:

$$\hat{A}(N)^2 = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (\pm 1)^\sigma \hat{A}(N) \hat{\Pi}_\sigma \quad (1.21)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \hat{A}(N) = \hat{A}(N) \quad (1.22)$$

da cui la tesi. ■

Sebbene scritta per l'operatore di anti-simmetrizzazione, tale proprietà è valida pure

per il simmetrizzatore. Una conseguenza immediata è il principio di Pauli.

Cor.

Sia $|u_1 \dots u_\alpha \dots u_\beta \dots u_N\rangle$ t.c $u_\alpha = u_\beta$, allora:

$$\hat{A}(N) |u_1 \dots u_\alpha \dots u_\beta \dots u_N\rangle = 0 . \quad (1.23)$$

Dim. Utilizzando la definizione data da (1.15) scriviamo:

$$\hat{A}(N) |u_1 \dots u_\alpha \dots u_\beta \dots u_N\rangle = \hat{A}(N) \hat{\Pi}_{\alpha\beta} |u_1 \dots u_\beta \dots u_\alpha \dots u_N\rangle , \quad (1.24)$$

da cui, in virtù della relazione (1.18) per l'anti-simmetrizzatore, ricaviamo:

$$= -\hat{A}(N) |u_1 \dots u_\beta \dots u_\alpha \dots u_N\rangle . \quad (1.25)$$

D'altro canto, per ipotesi, vale $u_\alpha = u_\beta$. Di conseguenza possiamo concludere:

$$2\hat{A}(N) |u_1 \dots u_\alpha \dots u_\beta \dots u_N\rangle = 0 . \blacksquare \quad (1.26)$$

Un altro risultato importante che riportiamo utile in seguito è dato invece dalla seguente proposizione.

Prop.

Se $|v_\eta\rangle = \sum_{\mu=1}^N M_{\eta\mu} |u_\mu\rangle$, $\eta = 1 \dots N$, allora

$$\hat{A}(N) |v_1 \dots v_N\rangle = (\det M) \hat{A}(N) |u_1 \dots u_N\rangle . \quad (1.27)$$

Dim. In virtù della multi-linearità del prodotto interno scriviamo:

$$\hat{A}(N) |v_1, \dots, v_N\rangle = \sum_{\mu_1 \dots \mu_N} M_{1\mu_1} M_{2\mu_2} \dots M_{N\mu_N} \hat{A}(N) |u_{\mu_1}, \dots, u_{\mu_N}\rangle . \quad (1.28)$$

D'altra parte queste N sommatorie vanno a semplificarsi. Infatti gli indici non sono definiti da 1 a N in modo arbitrario, ma devono necessariamente essere tutti diversi in quanto, se un vettore della sequenza viene ripetuto, per il principio di Pauli è zero. Ma se questi indici sono tutti differenti significa che sono una semplice permutazione di $u_1 \dots u_N$. Otteniamo allora:

$$= \sum_{\sigma} M_{1\sigma_1} M_{2\sigma_2} \dots M_{N\sigma_N} \hat{A}(N) \hat{\Pi}_{\sigma} |u_1, \dots, u_N\rangle . \quad (1.29)$$

Per dimostrare la tesi basta applicare la proprietà (1.18)

$$= \sum_{\sigma} (\pm 1)^{\sigma} M_{1\sigma_1} M_{2\sigma_2} \dots M_{N\sigma_N} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle . \blacksquare \quad (1.30)$$

In pratica abbiamo verificato che dati N stati di cui facciamo una combinazione lineare, l'anti-simmetrizzazione dello stato che ne consegue è uguale a quello di partenza a meno di un costante. Considerando invece una matrice unitaria semplicemente viene a comparire un fattore di fase. L'utilità di questo risultato è che potremo andare a fare una qualunque rotazione all'interno dello spazio di singola particella in modo tale da passare da uno set di stati ad un altro senza di per sé cambiare lo stato many-body anti-simmetrizzato. Per sintetizzare concludiamo dicendo che esistono due fondamentali sottospazi:

$$\mathcal{H}(N)_S = \hat{S}(N)\mathcal{H}(N), \quad \mathcal{H}(N)_A = \hat{A}(N)\mathcal{H}(N) \quad (1.31)$$

dove $\mathcal{H}(N)_S$ è l'autospazio con autovalori 1 per tutti gli operatori di scambio, mentre $\mathcal{H}(N)_A$ è l'autospazio con autovalori -1: se i primi sono invarianti sotto scambio i secondi cambiano segno. Più precisamente, dati gli $\frac{1}{2}N(N-1)$ operatori di scambio di uno spazio a N particelle, osserviamo che questi non commutano: ergo non ammetto una base in comune. D'altra parte quanto si verifica è che commutano invece con tutte le osservabili, il che significa, in quanto esistono sempre $N!$ permutazioni dello stato fattorizzato, che qualunque osservabile fisica ha degenerazione di scambio pari a $N!$. Se considerando l'intero spazio abbiamo pertanto degenerazione di scambio, al contrario restringendoci a valutare i soli sottospazi simmetrici e anti-simmetrici tale degenerazione scompare. Essendo sottospazi di autovalori ± 1 per ogni operatore di scambio, abbiamo in definitiva che $\mathcal{H}(N)_S$ e $\mathcal{H}(N)_A$ sono spazi ortogonali e disgiunti in $\mathcal{H}(N)$. In formula:

$$\mathcal{H}(N)_S \perp \mathcal{H}(N)_A . \quad (1.32)$$

Potremo quindi trattare questi spazi in maniera indipendente.

1.2.3 Indistinguibilità particelle identiche

In meccanica quantistica particelle identiche godono di una proprietà fondamentale: l'indistinguibilità. In fisica classica è sempre possibile, almeno in linea di principio,

eseguire qualche forma di operazione di misura per distinguere due distinte particelle: ad ogni istante di tempo ovvero occuperanno sempre un ben preciso punto dello spazio delle fasi e avranno stato sempre identificabile teoricamente. Questo non accade in fisica quantistica: in virtù del principio di indeterminazione il concetto di traiettoria viene a cadere, di conseguenza assegnare lo stato di una particella non permette di identificarlo in tutti i tempi successivi. Non assurdo ed incomprensibile è pertanto che in fisica quantistica esistano oggetti completamente indistinguibili. Da questa lapidaria e icastica asserzione ne discende immediatamente una conseguenza importante. Detto in parole povere questo implica che le osservabili sono funzioni simmetriche degli operatori fondamentali: cioè $\hat{O}(1 \dots i \dots, N) = \hat{O}(\sigma_1, \dots \sigma_i \dots \sigma_N)$, dove per brevità poniamo $i = (\hat{\mathbf{x}}_i, \hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{s}}_i)$. Ragion per cui tali osservabili many-body commutano con tutte le possibili permutazioni. In formula possiamo scrivere $[\hat{O}, \hat{\Pi}_\sigma] = 0$. Tutte le osservabili in fisica quantistica devono godere di questa proprietà. Esempio: dichiammo alla luce di ciò gli operatori più importanti: gli operatori a singola particella e a doppia particella. Partendo dai primi abbiamo che questi hanno forma:

$$\hat{O}_1 = \sum_{\mu=1}^N \hat{o}(\mu) . \quad (1.33)$$

Alcuni semplici esempi sono:

$$- \hat{n}(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1}^N \delta_3(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_\mu)$$

$$- \hat{\mathbf{p}} = \sum_{\mu=1}^N \hat{\mathbf{p}}_\mu$$

Per quanto concerne invece gli operatori a 2 corpi:

$$\hat{O}_2 = \sum_{\alpha < \beta} \hat{o}(\alpha, \beta), \quad \hat{o}(\alpha, \beta) = \hat{o}(\beta, \alpha) \quad (1.34)$$

dove l'applicazione più importante è sicuramente per l'operatore indicante il potenziale di interazione tra particelle.

$$- \hat{V} = \sum_{\alpha < \beta} \hat{v}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta)$$

In quanto poi gli unici sottospazi lasciati invariati sotto l'azione delle osservabili sono $\mathcal{H}(N)_A$ e $\mathcal{H}(N)_S$, abbiamo che essi sono proprio gli spazi di Hilbert per la fisica di

sistemi di N particelle. Per completare infine la discussione occorre richiamare un importante fatto sperimentale, la cui giustificazione può essere data genericamente solo all'interno della teoria quantistica dei campi QFT: il teorema spin-statistica.

- Lo spazio dei vettori simmetrizzati $\mathcal{H}(N)_S$ è lo spazio dei ket di stato a spin intero, cioè lo spazio delle particelle bosoniche.
- Lo spazio dei vettori anti-simmetrizzati $\mathcal{H}(N)_A$ è lo spazio dei ket di stato a spin semi-intero, cioè lo spazio delle particelle fermioniche.

Un risultato di per sé semplice ma fondamentale della QFT, la cui non validità implicherebbe la violazione di un importante principio di casualità. Come fu dimostrato negli anni '50 dai due fisici matematici Streater e Wightman, il teorema spin-statistica garantisce che uno stato fondamentale sia stabile e che siano soddisfatti alcuni principi tipo la località e l'unitarietà. Focalizziamoci ora sul sottospazio $\mathcal{H}(N)_A$ d'interesse per lo studio del gas elettronico in "discesa".

1.2.4 Lo spazio fermionario \mathcal{H}_A

Come già precedentemente osservato, dato un set ortonormale di vettori ad 1-particella $|\alpha\rangle$, i corrispondenti ket fattorizzati $|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle$ formano una base ortonormale dello spazio a multi-corpi $\mathcal{H}(N)$.

Vogliamo studiarne la proiezione su \mathcal{H}_A , cioè $\hat{A}(N) |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle$. Per farlo andiamo innanzitutto a valutare l'overlap tra stati anti-simmetrizzati. Il prodotto interno tra due vettori $\hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle$ e $\hat{A}(N) |v_1, \dots, v_N\rangle$ è dato da:

$$\langle u_1 \dots u_N | \hat{A}^\dagger(N) \hat{A}(N) | v_1 \dots v_N \rangle = \langle u_1 \dots u_N | \hat{A}(N)^2 | v_1 \dots v_N \rangle \quad (1.35)$$

$$= \langle u_1 \dots u_N | \hat{A}(N) | v_1 \dots v_N \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (\pm 1)^\sigma \langle u_1 \dots u_N | \hat{\Pi}_{\sigma} | v_1 \dots v_N \rangle \quad (1.36)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (\pm 1)^\sigma \langle u_1 | v_{\sigma_1} \rangle \dots \langle u_N | v_{\sigma_N} \rangle \quad (1.37)$$

$$= \frac{1}{N!} \text{Det} \begin{bmatrix} \langle u_1 | v_1 \rangle & \dots & \langle u_1 | v_N \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle u_N | v_1 \rangle & \dots & \langle u_N | v_N \rangle \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

A partire da ciò, poiché gli elementi di una base sono per definizione ortonormali $\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}$, abbiamo che i ket anti-simmetrizzati $\hat{A}(N) |\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle$ e $\hat{A}(N) |\alpha'_1, \dots, \alpha'_N\rangle$ sono ortogonali se $|\alpha'_1, \dots, \alpha'_N\rangle$ non è una permutazione di $|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle$: perciò partendo da una base, modulo anti-simmetrizzazione, otteniamo sicuramente una collezione di autostati comunque ortogonali l'un con l'altro. Valutando ora la norma abbiamo:

$$\langle \alpha_1 \dots \alpha_N | \hat{A}^\dagger(N) \hat{A}(N) | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle = \langle \alpha_1 \dots \alpha_N | \hat{A}(N)^2 | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle \quad (1.39)$$

$$= \langle \alpha_1 \dots \alpha_N | \hat{A}(N) | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle \quad (1.40)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (\pm 1)^\sigma \langle \alpha_1 \dots \alpha_N | \hat{\Pi}_{\sigma} | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle \quad (1.41)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (\pm 1)^\sigma \delta_{\alpha_1 \alpha_{\sigma_1}} \dots \delta_{\alpha_N \alpha_{\sigma_N}}, \quad (1.42)$$

cioè otteniamo che solo la permutazione identità contribuisce e di conseguenza:

$$\| \hat{A}(N) | \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N \rangle \| ^2 = \frac{1}{N!}. \quad (1.43)$$

In base a ciò concludiamo che i vettori anti-simmetrizzati e normalizzati possiamo scriverli come:

$$| \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N \rangle_A = \sqrt{N!} \hat{A}(N) | \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N \rangle \quad (1.44)$$

dove $\alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_N$, formano una base ordinata e ortonormale dello spazio $\mathcal{H}(N)_A$ ad N fermioni. Notiamo che tali stati anti-simmetrizzati contengono di preciso l'informazione che N particelle sono distribuite con uguale probabilità in tutte le varie permutazioni di stati a multi-particelle. Concludiamo dicendo che un generico stato anti-simmetrizzato, cioè appartenente al sottospazio dei vettori anti-simmetrizzati, sarà espandibile come:

$$| \Psi \rangle_A = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} c_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{\Psi} | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle_A. \quad (1.45)$$

Questo è l'insieme di vettori d'interesse per lo studio del gas elettronico in "discesa". Abbiamo a questo punto definito l'ambiente di lavoro. Prima di iniziare lo studio vero e proprio del sistema in esame, illustriamo per sommi capi pure i concetti fondamentali della DFT.

1.3 Teoria del funzionale densità (DFT)

In prima battuta possiamo affermare che il risultato alla base di tutta quanta la DFT può essere enunciato concisamente in questi termini: è sempre possibile scrivere l'energia di stato fondamentale di un sistema di N particelle interagenti come funzionale della densità di GS. Nello specifico, per determinarla è sufficiente eseguire una operazione di minimizzazione compatibile coi vincoli del problema. Alla base di tutta questa teoria ci sono i cosiddetti teoremi di Hohenberg-Kohn, da coloro che li dimostrarono la prima volta. Per questa discussione il libro di riferimento principale è dato da [3] complementato dalle dispense [6].

1.3.1 Teoremi di Hohenberg-Kohn

Come anticipato, la DFT, tramite la minimizzazione di un opportuno funzionale, dà modo di fare una stima delle proprietà di GS di un sistema a multi-particelle a partire dal calcolo della funzione densità n_0 dello stato fondamentale. Più in particolare prescrive l'esistenza di una mappatura biunivoca tra la densità n_0 e la funzione d'onda $|\Psi_0\rangle$ di GS del sistema. Un risultato tutt'altro che banale e a pensarci anche piuttosto controintuitivo alla luce del fatto che la mappatura $|\Psi\rangle \rightarrow n$ non è ovviamente iniettiva: infatti, è evidente che ci sono infinite funzioni d'onda a multi-corpi che producono la stessa densità, d'altra parte, se ci restringiamo alle sole funzioni di GS, scopriamo che esiste una corrispondenza 1 a 1. In questo lavoro, per dimostrarlo, assumiamo l'ipotesi semplificatrice spesso valida secondo cui la energia di GS del sistema non sia degenere. La generalizzazione è lasciata a testi più avanzati e specializzati tipo [3]. Partiamo innanzitutto introducendo la definizione in I quantizzazione della densità di particelle. In breve possiamo scriverne l'operatore come:

$$\hat{n}(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1}^N \delta(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_{\mu}) , \quad (1.46)$$

il cui valor medio rispetto ad un generico stato quantistico $|\Psi\rangle$, come di consueto, si scrive $n(\mathbf{x}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{x}) | \Psi \rangle$. È chiaro che questa funzione deve soddisfare la condizione di normalizzazione della densità $\int n(\mathbf{x}) d^3x = N$ in modo tale da fornire il numero corretto di particelle una volta integrata su tutto il volume accessibile al sistema.

Andiamo a questo punto ad analizzare i due teoremi alla base di questo fondamentale risultato.

Primo teorema di Hohenberg Kohn:

Il primo teorema è un teorema di esistenza il cui risultato principale è stabilire un profondo ed intimo legame tra l'energia potenziale esterna del sistema e la densità di GS (1.46). Più concretamente:

Teo. Sia data una Hamiltoniana della forma $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}}$. Se l'interazione a due corpi interna è fissata, allora la mappatura

$$\hat{V}_{\text{ext}} \rightarrow |\Psi_0(w)\rangle \rightarrow n_0(\mathbf{x}) \quad (1.47)$$

è una biezione, il tutto a meno di una costante additiva da aggiungere a \hat{V}_{ext} .

Se da un lato la validità della mappatura diretta è evidente, infatti, per dato potenziale esterno, possiamo sempre immaginare di poter determinare - almeno in teoria - la corrispondente autofunzione di GS $|\Psi_0(w)\rangle$ da cui poi calcolarci la densità $n_0(\mathbf{x})$, il fatto però che questa applicazione possa essere invertita è decisamente meno scontato. Sottolineiamo che questo è un teorema di sola esistenza, il che significa che non fornisce alcun procedimento costruttivo su come andarsi a calcolare questa mappatura che associa a data densità la corrispondente funzione d'onda di stato fondamentale e a tale funzione d'onda il relativo potenziale esterno. Tuttavia quanto invece garantisce questo teorema è l'esistenza di tale corrispondenza 1 a 1. Per completezza, in appendice B ne riportiamo la dimostrazione. Un aspetto interessante è che la quantità di informazione contenuta in $|\Psi_0\rangle$ è enormemente maggiore rispetto alla quantità di informazione presente invece nella densità di particelle: da un lato abbiamo infatti N funzioni di tre variabili reali, mentre dall'altra parte una singola funzione di tre variabili. Considerando però ora pure il primo passo, concludiamo che anche il potenziale esterno $V_{\text{ext}}(\mathbf{x})$ è determinato univocamente dalla densità dello stato fondamentale $n_0(\mathbf{x})$ il quale è anch'esso una funzione definita su uno spazio tridimensionale: una corrispondenza che dunque risulta essere del tutto ragionevole. Più esplicitamente, il primo teorema ci permette di scrivere:

$$n_0(\mathbf{x}) \rightarrow |\Psi_0[n_0]\rangle \rightarrow V_{\text{ext}}[n_0](\mathbf{x}) . \quad (1.48)$$

Data una densità dello stato fondamentale $n_0(\mathbf{x})$, possiamo legittimamente essere sicuri che esista un'unica funzione d'onda a multi-corpi dello stato fondamentale e un unico potenziale esterno tale che la soluzione del problema di Schrödinger a multi-corpi di N particelle in quel potenziale esterno fornisce esattamente quella data densità dello stato fondamentale. In linea di principio non abbiamo ancora chiarito come calcolare concretamente questa dipendenza, per risponde occorre introdurre il secondo teorema.

Secondo teorema di Hohenberg-Kohn:

Se il primo teorema garantisce l'esistenza di siffatto funzionale della densità, il secondo ci porta ad un metodo operativo variazionale per calcolare l'energia dello stato fondamentale del sistema: un risultato basato sulla minimizzazione di un opportuno funzionale dipendente dalla densità. Formalmente possiamo enunciarlo in questi termini:

Teo.

Sia data l'Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}}$.

Definito $E_{\text{HK}}[n] \equiv \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi_0[n] \rangle$, abbiamo $E_{\text{HK}}[n_0] < E_{\text{HK}}[n] \quad \forall n \neq n_0$ dove n_0 è la densità di GS dell'Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}$.

Dim. Fissata l'interazione interna e la componente cinetica, per dato \hat{V}_{ext} possiamo definire il seguente funzionale della densità relativo alla Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}}$:

$$E_{\text{HK}}[n] \equiv \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi_0[n] \rangle \quad (1.49)$$

dove $|\Psi_0[n]\rangle$ è lo stato fondamentale di un'Hamiltoniana la cui densità elettronica di GS è n e tale corrispondenza è univoca in virtù del primo teorema. Più precisamente l'Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}[n]$ sarà della forma:

$$\hat{\mathcal{H}}[n] = \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}}[n] \quad (1.50)$$

dove qui $\hat{V}_{\text{ext}}[n]$ indica il particolare potenziale esterno che in forza del primo teorema è associato biunivocamente alla densità di GS n e all'autofunzione di stato fondamentale $|\Psi_0[n]\rangle$. Naturalmente per $n \neq n_0$, $|\Psi_0[n]\rangle$ non è la funzione d'onda dello stato fondamentale dell'Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}$ fissata in partenza. Quindi:

$$E_{\text{HK}}[n_0] < E_{\text{HK}}[n]. \quad (1.51)$$

In altre parole, concludiamo che, se $n = n_0$, abbiamo $\hat{V}_{ext}[n] = \hat{V}_{ext}$ e di conseguenza $E_{HK}|_{n=n_0} = E_0$, dove E_0 è l'energia dello stato fondamentale del sistema. ■

In formula possiamo riassumere scrivendo:

$$E_0 = \min_n E_{HK}[n] . \quad (1.52)$$

Notiamo come in linea di principio questo è un risultato esatto, cioè, noto il corretto funzionale, per il teorema di Ritz, otteniamo che il minimo corrisponde all'esatta energia di stato fondamentale. D'altra parte, come dettaglieremo in seguito, nel concreto siamo obbligati a prenderne una versione approssimata e di conseguenza la teoria del funzionale densità, a differenza per esempio di Hartree-Fock, cessa di essere intrinsecamente variazionale. Potremmo ottenere energie pure leggermente superiori od inferiori. Un altro limite proprio della teoria del funzionale densità è che permette solo di calcolare l'energia di GS e non stati eccitati. Per farlo occorre servirsi della sua generalizzazione dipendente dal tempo esposta in [3]. Osserviamo infine che per svolgere questa minimizzazione il comportamento di n è regolato da alcuni vincoli: deve essere positivo o nullo per tutte le \mathbf{x} del dominio del problema considerato e soggetto alla richiesta di normalizzazione $\int n(\mathbf{x})d^3x = N$ dove N è il numero di particelle del sistema. Specializziamo ora il problema ad un sistema di elettroni:

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (1.53)$$

dove \hat{V}_{e-e} è la tipica interazione a 2-corpi (1.34) di tipo Coulombiano. Facendo il valor medio di questa Hamiltoniana (1.53) possiamo dividerla in più componenti:

$$E_{HK} = \langle \Psi_0 | \hat{T}_e | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{e-e} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (1.54)$$

dove più precisamente quest'ultimo termine assume la forma

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle = \int n(\mathbf{x})v_{ext}(\mathbf{x})d^3x . \quad (1.55)$$

Viceversa, per quanto riguarda il secondo, si suole sostituirlo con una versione approssimata di campo medio:

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_{e-e} | \Psi_0 \rangle \simeq \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \quad (1.56)$$

identificante l'energia di repulsione degli elettroni. Notiamo che questo termine, detto usualmente di Hartree e altresì definito come termine diretto, tiene conto in media della interazione elettronica e trascura completamente la energia di scambio e correlazione. Per questo motivo dobbiamo ancora includere questi effetti; inserendovi anche la componente cinetica introduciamo quindi il funzionale $F_{\text{HK}}[n]$. In sintesi abbiamo:

$$E_{\text{HK}}[n] = \int n(\mathbf{x})v_{\text{ext}}(\mathbf{x})d^3x + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3xd^3x' + F_{\text{HK}}[n]. \quad (1.57)$$

In quanto includente un termine non noto $F_{\text{HK}}[n]$, ne consegue che pure l'esatto funzionale di Hohenberg-Kohn $E_{\text{HK}}[n]$ non è conosciuto teoricamente: quel funzionale la cui conoscenza porterebbe, via minimizzazione, alla determinazione della vera energia di GS del sistema. D'altra parte, in quanto appunto questo funzionale non è disponibile, occorre formularne delle versioni approssimate sufficientemente precise. In questo lavoro se ne studiano due: da un lato l'approssimazione piuttosto brutale e drastica di TF che tratteremo nella prossima sezione; dall'altro la più avanzata teoria di KS in approssimazione LDA che discuteremo successivamente.

1.3.2 Equazione di TF

Precursore della teoria del funzionale densità vera e propria, il funzionale di TF è l'approssimazione più elementare ed immediata per scrivere la quantità $F_{\text{HK}}[n]$ dell'eq. (1.57). Schematizziamone le caratteristiche principali:

- Innanzitutto, se seguiamo la formulazione originale, in prima istanza si trascurano del tutto gli effetti di scambio e correlazione del moto elettronico, facendo coincidere la repulsione elettrone-elettrone con il solo termine di Hartree che riassume così l'intero effetto di interazione a multi-particelle. D'altra parte, essendo particolarmente semplice contemplare nel modello l'energia di scambio, in questo elaborato è stata considerata.
- In secondo luogo si applica la sostituzione dell'energia cinetica esatta degli elettroni con un'espressione derivata da quella del gas elettronico omogeneo.

Ricordiamo, si vedano testi di base come [7], che la densità di energia cinetica per un gas elettronico uniforme non interagente proveniente dal modello del gas di Fermi ha

forma:

$$\frac{\langle T_{\text{HEG}} \rangle}{V} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}}. \quad (1.58)$$

L'idea alla base della teoria di TF è semplice: assumiamo che questa espressione si possa estendere ad un sistema disomogeneo interagente, cioè a densità variabile, facendo sì che la densità soddisfi l'equazione (1.58) ma che sia tale da dipendere dalla posizione $n = n(\mathbf{x})$. Mentre per definizione n è una semplice costante in un gas omogeneo di elettroni ed è identificata da un numero ben preciso, nel modello di TF valutiamo localmente la densità di energia cinetica in base alla densità locale utilizzando l'equazione (1.59). Va da sé che questa rappresenta una drastica approssimazione di per sé non corretta: è come se stessimo affermando che l'interazione elettronica e quindi l'energia potenziale non influenzasse l'energia cinetica degli elettroni che si comportano come se fossero liberi. Al di là però di questo evidente limite, il modello di TF rappresenta un'utile prima applicazione dei teoremi di cui sopra e numerose migliorie storicamente sono state aggiunte per accrescerne il potere predittivo: in pratica può essere applicabile in fisica atomica in modo abbastanza fruttuoso, anche se appena lo si prova ad estendere allo studio di molecole in genere fallisce non riuscendo a prevede alcun tipo di legame chimico. Andiamo a questo punto ad introdurre la costante $C^{\text{TF}} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$ ed esprimiamo l'energia cinetica, compatibilmente con lo schema di TF presentato, come:

$$T_{\text{TF}}[n] = C^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}} d^3x. \quad (1.59)$$

Seguendo lo stesso approccio di prima, andiamo ora a considerare la densità di energia di scambio per un gas di elettroni omogeneo:

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} \quad (1.60)$$

la cui derivazione può essere vista in [3] dove è trattato in appendice. Assumendo che questa espressione dipenda localmente dalla posizione, integrandola otteniamo un'espressione approssimata dell'energia di scambio totale:

$$E_x[n] = \int \epsilon_x d^3x = -C_x^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{4/3} d^3x \quad (1.61)$$

dove $C_x^{\text{TF}} = \left(\frac{3e^2}{4}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$. Definendo pertanto $F_{\text{HK}}[n]$ che appare nell'eq. (1.57) come la somma di (1.60) e (1.61) otteniamo in definitiva il funzionale di TF:

$$E_{\text{TF}}[n] = \int n(\mathbf{x}) v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) d^3x + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \quad (1.62)$$

$$+ C^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}} d^3x - C_x^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{4/3} d^3x \quad (1.63)$$

dove naturalmente $E_{\text{HK}} \approx E_{\text{TF}}$ e spesso differiscono anche in maniera significativa. In generale sono possibili generalizzazioni di tale equazione, come per esempio la correzione all'energia cinetica di Weizsäcker che include nel funzionale il gradiente della densità. Per quest'ultima variante si consulti sempre [3]. Per andare a trovare la equazione di TF dobbiamo andare a calcolare la minimizzazione funzionale di tale quantità. Per farlo però occorre soddisfare la normalizzazione $\int n(\mathbf{x}) d^3x = N$, una richiesta che viene implementata tramite la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange. L'equazione risultante per lo stato fondamentale la otteniamo specificatamente variando questo funzionale rispetto alla densità; più esplicitamente poniamo:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[E_{\text{TF}}[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{x}') d^3x' - N \right) \right] = 0 \quad (1.64)$$

dove μ è un moltiplicatore di Lagrange corrispondente al vincolo sopra menzionato ed ha un ben preciso significato fisico: μ corrisponde al potenziale chimico degli elettroni ed è una grandezza intensiva. L'esecuzione delle derivate funzionali produce quanto segue:

$$\frac{\delta V_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{x})} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \int n(\mathbf{x}') v_{\text{ext}}(\mathbf{x}') d^3x' = v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) \quad (1.65)$$

$$\frac{\delta V_{\text{Ha}}}{\delta n(\mathbf{x})} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[\frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{x}') n(\mathbf{x}'')}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}''|} d^3x' d^3x'' \right] = e^2 \int \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' \quad (1.66)$$

$$\frac{\delta T_{\text{TF}}}{\delta n(\mathbf{x})} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[C^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x}')^{\frac{5}{3}} d^3x' \right] = \frac{5C^{\text{TF}}}{3} n(\mathbf{x})^{\frac{2}{3}} \quad (1.67)$$

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{x})} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[-C_x^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x}')^{\frac{4}{3}} d^3x' \right] = -\frac{3C_x^{\text{TF}}}{4} n(\mathbf{x})^{\frac{1}{3}} \quad (1.68)$$

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[-\mu \left(\int n(\mathbf{x}') d^3x' - N \right) \right] = -\mu \quad (1.69)$$

La giustificazione di tali risultati è presentata in appendice A. Esplicitando i vari termini otteniamo l'equazione di TF:

$$v_{\text{ext}} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' + \frac{5C^{\text{TF}}}{3} n(\mathbf{x})^{\frac{2}{3}} - \frac{4C_x^{\text{TF}}}{3} n(\mathbf{x})^{\frac{1}{3}} = \mu . \quad (1.70)$$

Per risolvere questa equazione, un possibile approccio è quello di estrarre la densità elettronica $n(\mathbf{x})$ dal termine cinetico, ottenendo:

$$n(\mathbf{x}) = \left[\frac{3}{5C^{\text{TF}}} \left(\mu - v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) - e^2 \int \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' + \frac{4C_x^{\text{TF}}}{3} n(\mathbf{x})^{\frac{1}{3}} \right) \right]^{\frac{3}{2}} \quad (1.71)$$

dove assumiamo la densità nulla per tutti i valori negativi dell'argomento. In questa espressione il membro di destra dipende a sua volta dalla funzione incognita $n(\mathbf{x})$ che vogliamo determinare. Per affrontare questo genere di problemi esiste una tecnica standard basata sulla ricerca di una soluzione auto-consistente. In pratica significa che, a partire da qualche ipotesi iniziale della densità $n(\mathbf{x})$ presente nella parte destra della equazione, calcoliamo la nuova densità fino a raggiungere appunto l'auto-consistenza. Più nello specifico, il punto di partenza prevede di scegliere $n(\mathbf{x})$ arbitrario e ragionevole, inserirlo nel membro destro dell'eq. (1.71) e ottenere così un nuovo $n(\mathbf{x})$: ripetiamo questa sostituzione finché non raggiungiamo la convergenza. Tuttavia c'è una piccola complicazione. È chiaro infatti che, per un μ scelto arbitrariamente, alla fine della soluzione auto-consistente dell'eq. (1.71) in generale otterremo un numero errato di elettroni $\int n(\mathbf{x}) d^3x \neq N$. L'idea qui è di aggiustare μ fino ad ottenere la corretta normalizzazione della densità aumentandolo se alla fine del ciclo auto-consistente il numero di particelle è inferiore al valore desiderato e riducendolo nel caso contrario. Una possibilità per implementare questa procedura è usare uno dei tanti metodi di ricerca degli zeri. La strada più diretta e semplice ad esempio può essere ricorrere al classico metodo di bisezione, anche se in generale si può sfruttare un qualsiasi altro algoritmo numerico per svolgere questo compito. Si veda per esempio il lavoro [1] dove il metodo di TF è stato applicato per lo studio del potenziale adiabatico di una molecola biatomica. Nel concreto nel metodo di bisezione si biseca un opportuno intervallo di valori di potenziale chimico in modo tale da trovare lo zero della funzione $\int d^3\mathbf{x}n(\mathbf{x}) - N$ entro una fissata tolleranza. Nella presente tesi abbiamo adottato questa strategia. Un altro esempio di implementazione dell'eq. (1.71)

da cui si è presa ispirazione è presente in [10] dove tale modello è impiegato per lo studio della densità elettronica degli atomi. Ora sorge una semplice domanda: ma il funzionale di TF è un buon funzionale e dà previsioni compatibili con le evidenze sperimentali? La risposta, alla luce soprattutto della economicità del calcolo, purtroppo è negativa e possiamo affermare che difficilmente dà descrizioni corrette della fenomenologia del sistema studiato, anche se qualitativamente può cogliere la fisica del problema. In generale notiamo come tale schema abbia una precisione piuttosto limitata nell'andare a descrivere situazione in cui la densità cambia in modo significativo su scale dell'ordine di a_0 , il che si verifica pressoché costantemente nell'ambito della fisica della materia condensata. Per menzionare un tipico comportamento non fisico osserviamo che la densità si annulla esattamente nelle regioni dove $\mu - v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) < 0$. Questo limite intrinseco a tale descrizione conduce al non poter cogliere importanti ed interessanti caratteristiche della meccanica quantistica: esemplificando TF non è in grado di andare a studiare fenomeni tipo le onde evanescenti, il decadimento della densità a lunga distanza e gli effetti di tunneling quantistico associati. Un ulteriore limite, come già osservato, è quello di non prevedere alcun legame chimico nella misura in cui viene valutato il potenziale adiabatico risolvendo, al variare in modo parametrico della posizione dei nuclei, l'equazione elettronica: il risultato che tipicamente si ottiene è che il potenziale adiabatico non mostra alcun minimo ed è monotonicamente decrescente. Tale risultato per esempio è quello che emerge in [1]. È evidente quanto sia più semplice il problema di TF rispetto allo schema di Kohn-Sham, il quale verrà discusso nella prossima sezione, o rispetto anche al classico metodo di Hartree-Fock, la cui formulazione può essere vista in maniera introduttiva in [7] oppure derivata e discussa più approfonditamente in [6], [9], [3]. Qui infatti la funzione incognita è la densità elettronica, la quale dipende semplicemente da tre variabili spaziali, invece delle N funzioni d'onda elettroniche. Un'altra differenza significativa riguarda infine pure il tipo di vincolo adoperato: l'equazione di TF richiede di verificare la sola normalizzazione della densità elettronica $\int n(\mathbf{x})d^3x = N$ anziché assicurarsi che le funzioni d'onda elettroniche siano ortonormali.

1.3.3 Schema Kohn-Sham

Andiamo ora a considerare un metodo generalmente più preciso di TF. Ricordiamo anzitutto che il primo teorema garantisce che esiste, data una particolare Hamiltoniana della forma (1.53), un esatto funzionale di HK della energia rispetto alla densità di GS. Alla luce di questa osservazione consideriamo un sistema di N elettroni interagenti in un potenziale esterno $V_{\text{ext}}(\mathbf{x})$ la cui esatta densità dello stato fondamentale denotiamo con $n_0(\mathbf{x})$: questa, per il secondo teorema (1.52), coinciderà col minimo del corrispondente funzionale. Ora va fatta una ulteriore considerazione. Se ben analizzati i teoremi di HK sono stati formulati per una generica interazione interna e non necessariamente per l'interazione $e - e$ di tipo Coulombiano: è un teorema generale a multi-corpi che si applica a particelle identiche che interagiscono con qualsiasi interazione arbitraria a 2 corpi. Naturalmente, il corrispondente funzionale sarà diverso a seconda della scelta del \hat{V}_{ee} . Prendiamo in analisi ad esempio $\hat{V}_{ee} = 0$, ovvero la situazione di particelle non interagenti. Data una densità $n_0(\mathbf{x})$, in virtù del primo teorema (1.47), esiste un unico potenziale esterno fittizio $\tilde{V}_{\text{ext}}[n]$ tale che un sistema di N elettroni non interagenti soggetti a $\tilde{V}_{\text{ext}}[n_0]$ ha densità nello stato fondamentale n_0 . Qual è il vantaggio di considerare tale sistema? Il vantaggio è che per un sistema non interagente conosciamo la funzione d'onda dello stato fondamentale. Come risaputo è un determinante di Slater la cui forma è:

$$\Psi_{\text{KS}}(w_1 \dots w_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(w_1) & \dots & u_N(w_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ u_1(w_N) & \dots & u_N(w_N) \end{vmatrix} \quad (1.72)$$

In questa espressione le $u_\mu(w)$ indicano le funzioni d'onda di Kohn-Sham, le quali risolvono l'equazione di Schrödinger a singolo elettrone associata a $\tilde{V}_{\text{ext}}[n_0]$. Per questo stato $|\Psi_{\text{KS}}\rangle$, il quale vive nel sottospazio delle funzioni anti-simmetrizzate, la densità assume la forma:

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1}^N \sum_s |u_\mu(\mathbf{x}, s)|^2 . \quad (1.73)$$

Infatti,

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1}^N \langle u_\mu | \delta(\hat{\mathbf{x}}_1 - \mathbf{x}) | u_\mu \rangle \quad (1.74)$$

$$= \sum_{\mu=1}^N \int d^3x_1 \sum_{s_1} u_\mu^*(\mathbf{x}_1, s_1) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}) u_\mu(\mathbf{x}_1, s_1) \quad (1.75)$$

$$= \sum_{\mu=1}^N \sum_s |u_\mu(\mathbf{x}, s)|^2 . \quad (1.76)$$

Per quanto concerne invece il termine cinetico si trova che su un determinante di Slater vale:

$$T_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu=1}^N \sum_s \int d^3x u_\mu(\mathbf{x}, s)^* \Delta_{\mathbf{x}} u_\mu(\mathbf{x}, s) . \quad (1.77)$$

La generale determinazione di questa espressione è tratteggiata in appendice (C.3) per generici operatori ad 1 corpo su stati anti-simmetrizzati. Notiamo che l'espressione di $n(\mathbf{x})$ (1.73) è esatta e che il punto centrale del ragionamento è assumere, grazie al primo teorema, un potenziale esterno per il sistema non interagente la cui densità coincide col problema originario. D'altra parte, in quanto stiamo considerando due differenti funzionali di HK relativi a due distinti sistemi legati solo dall'avere la stessa densità di GS, la funzione d'onda è ovviamente diversa $|\Psi_0\rangle \neq |\Psi_{KS}\rangle$, il che implica che l'espressione (1.77) per l'energia cinetica, per quanto esatta per il sistema di elettroni non interagente, è solo una approssimazione di quella dell'effettivo problema considerato: concretamente, la qualità principale è che le funzioni d'onda con cui viene costruita l'energia cinetica si devono adattare alle variazioni di densità e di conseguenza concentrarsi nelle regioni a bassa densità ed essere più rarefatte dove invece la densità è più bassa, il che rende T_{KS} un'approssimazione dell'esatto funzionale cinetico significativamente migliore rispetto a quella utilizzata nel modello di TF (1.59). Servendoci di questo risultato, riformuliamo il funzionale di HK aggiungendovi l'energia cinetica di KS e chiamando la parte non nota come $E_{xc}[n]$; esplicitamente:

$$E_{HK}[n] = T_{KS} + \int d^3x n(\mathbf{x}) v_{ext}(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{2} \int d^3x \int d^3x' \frac{n(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + E_{xc}[n] . \quad (1.78)$$

Il vantaggio della formulazione di KS (1.78) rispetto alla formulazione originale di HK (1.57) è che il termine $E_{xc}[n]$ è solitamente molto più piccolo di $F_{HK}[n]$.

Per schematizzare possiamo affermare che il funzionale $E_{xc}[n]$, noto come energia di scambio e correlazione, contiene due termini:

- La differenza di energia cinetica tra la espressione esatta non nota e quella approssimata, soluzione del problema con elettroni non interagenti e densità uguale al problema originario.
- Tutto quanto riguarda la interazione Coulombiana non contemplato nel mero termine di Hartree, cioè l'energia di scambio e correlazione.

Notiamo che, come risaputo dalla teoria di HF, il termine di Hartree possiamo ricavarlo considerando dapprima il generico valor medio di operatori a 2 corpi su stati anti-simmetrizzati, la cui valutazione per operatori generici è svolta in appendice (C.8), per poi applicare la definizione di densità data in (1.73). A questo punto occorre andare a minimizzare rispetto alle funzioni d'onda di KS con la richiesta di soddisfare il vincolo di ortonormalità:

$$\int dw u_\alpha^*(w) u_\beta(w) = \delta_{\alpha\beta} , \quad (1.79)$$

condizione ben più complicata rispetto a quella di TF è che ricorda sicuramente l'approccio tipico adottato per ricavare l'equazione di HF. Più esplicitamente, ricorrendo ai moltiplicatori di Lagrange, abbiamo da calcolare:

$$\frac{\delta}{\delta u_\mu(\mathbf{x})} \left[\left\langle \Psi_{\text{KS}} \left| \hat{\mathcal{H}}_e \right| \Psi_{\text{KS}} \right\rangle - \sum_{\alpha,\beta} \lambda_{\alpha\beta} (\langle u_\alpha | u_\beta \rangle - \delta_{\alpha\beta}) \right] = 0 . \quad (1.80)$$

In virtù poi del risultato (1.27) è possibile, tramite mera rotazione, scrivere in modo equivalente questa equazione assumendo diagonale la matrice $\lambda_{\alpha\beta}$. Infatti, poiché il ket $|\Psi_{\text{KS}}\rangle$ è invariante per ogni trasformazione unitaria, abbiamo una degenerazione nelle soluzioni u_α . Questo grado di libertà possiamo perciò usarlo per prendere vettori u_α che non solo soddisfino l'equazione ma che al tempo stesso diagonalizzino la matrice hermitiana $\lambda_{\alpha\beta}$. Potremo quindi scrivere sempre una equazione per gli autovalori ε_α . Calcoliamo pertanto termine per termine le derivate di interesse impiegando

rispettivamente le relazioni (A.15), (A.4), (A.4), (A.4) presentate in appendice A:

$$\frac{\delta V_{\text{Ha}}[n]}{\delta u_\mu^*(w)} = \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} n(\mathbf{x}') u_\mu(w) \equiv v_{\text{Ha}}[\mathbf{x}, n] u_\mu(w) \quad (1.81)$$

$$\frac{\delta V_{\text{ext}}[n]}{\delta u_\mu^*(w)} = v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) u_\mu(w) \quad (1.82)$$

$$\frac{\delta T_{\text{KS}}[\{u_\alpha\}]}{\delta u_\mu^*(w)} = \frac{\delta}{\delta u_\mu^*(w)} \int d^3x' u_\mu^*(\mathbf{x}', s) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{x}'} \right] u_\mu(\mathbf{x}', s) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{x}} u_\mu(w) \quad (1.83)$$

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta u_\mu^*(w)} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{x})} u_\mu(w) = v_{\text{xc}}[\mathbf{x}, n] u_\mu(w) \quad (1.84)$$

dove al netto del fatto che vale

$$\frac{\delta}{\delta u_\mu^*(\mathbf{x})} n(\mathbf{x}') = \frac{\delta}{\delta u_\mu^*(\mathbf{x})} \sum_\alpha u_\alpha^*(\mathbf{x}') u_\alpha(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') u_\mu(\mathbf{x}') \quad (1.85)$$

abbiamo usato la regola della catena per la derivata funzionale:

$$\frac{\delta}{\delta u_\mu^*(w)} \mathcal{F}[n] = \int d^3x' \sum_{s'} \left[\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x}')} \mathcal{F}[n] \right] \frac{\delta n(\mathbf{x}')}{\delta u_\mu^*(w)} \quad (1.86)$$

$$= \int d^3x' \sum_{s'} \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n(\mathbf{x}')} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta_{s,s'} u_\mu(\mathbf{x}', s') = \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n(\mathbf{x})} u_\mu(w) . \quad (1.87)$$

In definitiva, giungiamo alla equazione di KS:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{x}} + v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) + v_{\text{Ha}}[\mathbf{x}, n] + v_{\text{xc}}[\mathbf{x}, n] \right) u_\mu(\mathbf{x}) = \varepsilon_\mu u_\mu(\mathbf{x}) . \quad (1.88)$$

In pratica questa equazione definisce il potenziale efficace che agisce sugli elettroni non interagenti.

$$v_{\text{eff}}[n_0] \equiv \tilde{v}_{\text{ext}}[n_0] = v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) + v_{\text{Ha}}[\mathbf{x}, n_0] + v_{\text{xc}}[\mathbf{x}, n_0] . \quad (1.89)$$

La soluzione di tale equazione dà come soluzione una densità che, nell'ipotesi di conoscere esattamente il termine di scambio e correlazione, è quella del problema originario. L'equazione di Kohn-Sham (1.88) è strutturalmente simile all'equazione di Hartree-Fock una cui discussione, ripetiamo, si può trovare in [7]. La novità più significativa dell'equazione (1.88) è che il potenziale di scambio-correlazione è locale, a differenza del potenziale di scambio di Fock: questa differenza rende il metodo KS significativamente più vantaggioso da un punto di vista computazionale. Notiamo a tal

proposito, seguendo il discorso di Kohn stesso dopo la vittoria del Nobel, l'equazione (1.88) si possa intendere come "l'esattificazione" della equazione di Hartree (l'equazione di HF in assenza del termine non locale di Fock). Il grande salto concettuale è stato semplicemente includere la presenza del termine di scambio e correlazione, la cui forma funzionale tuttavia non è nota. Al di là però di questi miglioramenti rispetto alla teoria originale di HK notiamo che l'economicità guadagnata grazie alla DFT la andiamo a riperdere. La riscrittura in termini di funzioni d'onda di KS della densità elettronica accresce il peso computazionale enormemente diminuito nella teoria del funzionale densità e per esempio nella approssimazione di TF. Tale convenienza computazione presente in TF viene a ridursi in quanto non stiamo più lavorando con una funzione $n(\mathbf{x})$ di tre sole variabili reali, bensì con un set di N funzioni d'onda. Risulta, in genere in modo auto-consistente, l'equazione di KS, il calcolo dell'energia è relativamente semplice: basta inserire l'espressione della densità trovata nel funzionale dell'energia (1.78). Esiste però una alternativa che talvolta può essere utile. In breve:

$$E_{\text{KS}}[n] = \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu} - V_{\text{Ha}}[n] + E_{\text{xc}}[n] - \int d^3x v_{\text{xc}}[\mathbf{x}, n] n(\mathbf{x}) . \quad (1.90)$$

Espressione che nasce dalla necessità di correggere l'energia calcolata come pura somma degli autovalori degli stati occupati. Per utilizzare concretamente il metodo KS è necessario adottare un'approssimazione affidabile del funzionale di scambio e correlazione. Una tecnica comune e spesso ottima si trova nell'approssimazione di densità locale. Tale argomento è discusso nella sezione successiva.

L'approssimazione di densità locale LDA

Per sistemi a multi elettroni l'approssimazione più semplice a $E_{\text{xc}}[n]$ è l'approssimazione di densità locale, in sigla LDA, la cui idea alla base è scrivere il contributo di scambio e correlazione come integrale sull'intero spazio di una funzione della densità in ciascun punto:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int d^3x \epsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(n(\mathbf{x})) n(\mathbf{x}) \quad (1.91)$$

dove $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(n)$ è la densità d'energia di scambio e correlazione di un gas di elettroni omogeneo di densità n . Nel concreto non è niente di diverso da quanto fatto nel

metodo TF; segue la stessa idea, tranne per il fatto che questa approssimazione locale viene applicata all’energia di scambio e di correlazione: un contributo, come si osservava precedentemente, decisamente minore nel computo dell’energia totale. La enorme semplificazione discende dal fatto che la funzione $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(n)$ è una applicazione dipendente solo da tre variabili reali, il che la rende concettualmente e nella pratica facile da manipolare. Per ricavarla la strada da adottare combina sia risultati teorici sia numerici: in particolare sono noti esattamente i limiti di bassa e alta densità, i quali possono essere ottenuti analiticamente servendosi di opportuni strumenti della teoria many-body. Date queste soluzioni limite, quello che si fa è combinarle ai dati provenienti da simulazioni Monte Carlo quantistiche che possono fornire valutazioni di $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(n)$ per densità intermedie arbitrarie e poi utilizzare formule di interpolazione per associare ai campionamenti MC i valori limite calcolati in teoria. Così facendo si trovano delle relazioni analitiche utilizzabili nelle applicazioni. Prendendo ora, usando (A.20), la derivata funzionale di $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n]$, otteniamo:

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}}{\delta n(\mathbf{x})}[n] = v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{x})) = n(\mathbf{x}) \frac{d\epsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(n)}{dn} \Big|_{n=n(\mathbf{x})} + \epsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(n(\mathbf{x})). \quad (1.92)$$

Qui la derivata è una semplice derivata di funzione. Uno dei primi risultati ottenuti seguendo questo procedimento è dovuto a Perdew e Zunger, i quali proposero una prima interpolazione analitica basata sui dati QMC allora disponibili [2]. Tale parametrizzazione è stata adottata pure in questo lavoro di tesi. Notiamo inoltre che se la teoria di KS è di per sé variazionale, il fatto di prendere una versione approssimata del funzionale, come nella LDA, fa sì che l’energia possa essere maggiore o minore di quella fondamentale. Cosa che invece non accade in HF dove invece è sistematicamente maggiore. Proprio per come è stata costruita, la LDA risulta essere esatta solo per il gas omogeneo di elettroni: in tutte quelle condizioni pratiche in cui la densità cambia relativamente poco con la posizione, è noto che l’LDA funziona abbastanza bene e fornisce valori energetici ragionevolmente accurati e possono emergere problemi solo per sistemi particolarmente disomogenei. Negli anni sono inoltre stati introdotti miglioramenti rispetto alla LDA, ad esempio con funzionali dipendenti dal gradiente della densità. Tale argomento è riservato a testi avanzati come [3].

Capitolo 2

Il gas elettronico in "discesa"

In questo capitolo andiamo ad introdurre il problema affrontato del gas elettronico in "discesa": nello specifico, dopo una breve presentazione generale, discuteremo le varie componenti della Hamiltoniana per poi andarla a riscrivere in II quantizzazione; un'analisi che permette di mostrare che, nonostante i vari termini costituenti l'energia totale, se presi singolarmente, siano divergenti, combinati vanno ad elidersi l'un con l'altro. Più correttamente, anticipiamo che, in quanto il sistema è infinito in 2 dimensioni, la quantità che nel limite termodinamico rimane finita è l'energia per unità di superficie: similmente a quanto accade per il gas omogeneo di elettroni in 3 dimensioni dove la grandezza d'interesse è l'energia per unità di volume.

2.1 Presentazione

Partiamo descrivendo rapidamente la configurazione del gas elettronico in "discesa". Il sistema anzitutto come accennato lo definiamo in modo tale da considerarsi illimitato in 2 direzioni: il dominio di definizione è più precisamente il prodotto cartesiano del piano xy per il segmento $[0, L]$. In quanto infinito, per garantire che il problema sia correttamente formulato e che manipoliamo quantità che nel limite termodinamico siano finite, assumiamo la neutralità elettrica globale: le cariche negative degli elettroni sono cioè bilanciate dalle cariche positive degli ioni che per semplicità descriviamo come una densità di carica positiva uniforme, il gellio. Il perfetto bilanciamento dei vari termini costituenti l'Hamiltoniana appunto è proprio l'oggetto di discussione di questo capitolo e in particolare la quantità d'interesse da considerare che rimane finita nel limite termodinamico è l'energia per unità di superficie. Parallelamente al piano xy , gli elettroni non vedono alcun gradiente di potenziale esterno e si comportano nel gas elettronico omogeneo. Al contrario lungo la direzione z assumiamo la presenza di un forza esterna costante oltre che le condizioni al bordo di annullamento. Dalla meccanica quantistica elementare sappiamo che una particella confinata in un

potenziale di tipo lineare tende a trovarsi in stati della forma di funzioni di Airy: un comportamento, tuttavia, influenzato dal background di cariche positive e dalla repulsione degli elettroni che modificano il potenziale efficace agente sulla particella. Le sezioni seguenti sono divise in due parti: una prima in cui scriviamo l'Hamiltoniana in I quantizzazione; una seconda dove invece deriviamo la II quantizzazione del sistema termine per termine. Notiamo che questa trattazione potremmo estenderla a tutti i problemi dello stesso tipo del gas elettronico in "discesa", dove cioè si considera un sistema di elettroni immerso in un potenziale presente solo in 1 dimensione. Per questa discussione anzitutto la teoria sottostante è trattata in testi tipo [5] oppure negli appunti [8] ed è stata sintetizzata nella appendice D. Per svolgere la II quantizzazione si è sfruttato inoltre il lavoro [11], il quale affronta il medesimo problema per lo studio dei super-reticolati di etero-strutture: sistemi che mostrano importanti analogie col problema in esame.

2.2 I quantizzazioni

Dopo aver definito cosa intendiamo per gas elettronico in "discesa" passiamo ad analizzare la Hamiltoniana.

2.2.1 Hamiltoniana

Riportiamo ora i vari termini della Hamiltoniana scritta in I quantizzazione. Mantenendo in forma implicita le componenti, l'Hamiltoniano totale possiamo scriverlo nella forma:

$$E = T_e + V_{\text{ext}}^b + V_{\text{ext}}^{\text{e-b}} + V_{\text{ext}}^z + V_{\text{e-e}} . \quad (2.1)$$

Procedendo per gradi esplicitiamo tutte le varie quantità. Il termine T_e indica l'energia cinetica degli elettroni ed è dato da:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma=1}^N \nabla_{\sigma}^2 \quad (2.2)$$

dove m rappresenta semplicemente la massa degli elettroni. Per quanto concerne invece i termini di energia potenziale abbiamo che questi possiamo suddividerli in due

gruppi: da un lato i tre termini che vanno a rappresentare una sorta di potenziale esterno $V_{\text{ext}} = V_{\text{ext}}^{\text{b}} + V_{\text{ext}}^{\text{e-b}} + V_{\text{ext}}^{\text{z}}$ e dall'altro il termine di interazione elettrone-elettrone $V_{\text{e-e}}$. La quantità $V_{\text{ext}}^{\text{b}}$, ove il pedice *ext* sta naturalmente per esterno e l'apice *b* invece indica semplicemente la parola background, cioè il sistema di ioni carichi positivamente, rappresenta l'interazione di Coulomb reciproca tra coppie di cariche positive. Tale fattore in I quantizzazione è dato da:

$$V_{\text{ext}}^{\text{b}} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\bar{n}^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \quad (2.3)$$

dove abbiamo assunto l'approssimazione a gellio del fondo di cariche positive. $V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}$ viceversa identifica l'interazione di Coulomb tra gli elettroni e gli ioni ed è dato da:

$$V_{\text{ext}}^{\text{e-b}} = -e^2 \sum_{\sigma=1}^N \int \frac{\bar{n}}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}_\sigma|} d^3x' . \quad (2.4)$$

Infine l'ultimo termine rimanente di energia potenziale esterna è dovuto alla forza orientata lungo la direzione *z*:

$$V_{\text{ext}}^{\text{z}} = K \sum_{\sigma=1}^N z_\sigma \quad (2.5)$$

dove K rappresenta l'intensità che tale forza esercita sugli elettroni. Per quanto riguarda il termine di interazione elettrone-elettrone $V_{\text{e-e}}$ abbiamo invece:

$$V_{\text{e-e}} = \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{|\mathbf{x}_\mu - \mathbf{x}_\nu|} \quad (2.6)$$

dove evidenziamo che gli elettroni sono trattati in maniera discreta al contrario di quanto accade nelle teorie di TF e KS studiate in questa tesi, dove invece l'interazione elettronica è trattata in campo medio e condensata in prima battuta dal termine di Hartree. Riassumendo la Hamiltoniana in I quantizzazione complessivamente è descritta da:

$$\begin{aligned} E = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma=1}^N \nabla_\sigma^2 + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\bar{n}^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' - e^2 \sum_{\sigma=1}^N \int \frac{\bar{n}}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}_\sigma|} d^3x' \\ & + K \sum_{\sigma=1}^N z_\sigma + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{|\mathbf{x}_\mu - \mathbf{x}_\nu|} . \end{aligned} \quad (2.7)$$

2.2.2 Interazione tra cariche positive

In questa sottosezione consideriamo l'interazione di Coulomb $V_{\text{ext}}^{\text{b}}$ tra gli ioni positivi definiti nell'eq. (2.3). Trattiamo il background di cariche positive in approssimazione di gellio, un approccio che è utilizzato frequentemente in fisica della materia condensata e che si trova descritto nella maggior parte dei libri di testo di base tipo [5]. L'approssimazione a gellio in pratica consiste nell'interpretare la struttura cristallina e reticolare degli ioni positivi in termini di una distribuzione uniforme di carica: nel concreto significa fermarsi al primo termine dello sviluppo di Fourier. Per determinare l'energia di background, la quantità da sviluppare è la seguente:

$$V_{\text{ext}}^{\text{b}} = \frac{e^2 \bar{n}^2}{2} \iint \frac{e^{-\xi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \quad (2.8)$$

dove la scrittura in termini di potenziale di Yukawa e l'inserimento del fattore ξ è finalizzato a garantire che almeno una delle due integrazioni di $V_{\text{ext}}^{\text{b}}$ converga. A causa della natura a lungo raggio dell'interazione di Coulomb, in assenza del fattore di convergenza esponenziale, alcuni termini individuali dell'Hamiltoniana divergono nel limite termodinamico: d'altra parte, però, abbiamo che la somma di tutti i termini dell'equazione (2.1) dà complessivamente un valore finito una volta normalizzato per la superficie trasversale. Sottolineiamo che questo parametro non ha alcun significato fisico in particolare, ma è solo uno strumento matematico che permette, nel limite di $\xi \rightarrow 0$, di mettere l'esponenziale ad uno. Poiché la nostra distribuzione di carica positiva è uniforme, definiamo $\bar{n} = \frac{N}{V}$ come densità media dove N è il numero totale di elettroni nel sistema e $V = l * l * L$ corrisponde al volume del sistema. Inoltre poniamo $A = l * l$ e $\sigma = \frac{N}{A}$. Notiamo che nel limite termodinamico $l \rightarrow \infty$, cioè $A \rightarrow \infty$.

Poiché questo calcolo è pressoché del tutto simile a quanto svolgeremo più dettagliatamente nei capitolo 3 per ricavare l'equazione (3.21), ne riportiamo direttamente il risultato:

$$V_{\text{ext}}^{\text{b}} = \frac{\pi e^2 \sigma N}{\xi} - \pi e^2 \bar{n} N \frac{L^2}{3} . \quad (2.9)$$

Come anticipato tale quantità, nel limite Coulombiano $\xi \rightarrow 0$, ha il primo termine divergente. Questo non deve preoccupare: è evidente che un sistema infinito - anche

se solo in 2 dimensioni - di cariche positive non è stabile, è necessario che queste siano compensate da altrettante cariche negative affinché globalmente il sistema si possa considerare neutro. Nello specifico questo termine divergente viene annullato dall'interazione di Coulomb degli elettroni del sistema, come mostriamo nelle sezioni seguenti. Il secondo termine invece non è altro che una semplice costante.

2.2.3 Interazione tra cariche negative e positive

Come spiegato dal titolo in questa sezione andiamo a considerare l'energia $V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}$, ovverosia l'interazione di Coulomb tra le cariche positive e gli elettroni nel sistema definiti nell'equazione (2.4). L'interazione totale elettrone-background possiamo ricavarla scrivendo l'interazione di Coulomb tra un singolo elettrone e un elemento di carica positiva integrato sull'intero dominio del sistema, per poi andare quindi a sommare sugli N elettroni. In formula:

$$V_{\text{ext}}^{\text{e-b}} = -e^2 \bar{n} \sum_{\sigma=1}^N \int \frac{e^{-\xi|\mathbf{x}' - \mathbf{x}_{\sigma}|}}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}_{\sigma}|} d^3 x' . \quad (2.10)$$

Poiché anche qui il calcolo è simile a quello che svolgeremo per determinare (3.21) nel prossimo capitolo, ne scriviamo semplicemente il risultato:

$$V_{\text{ext}}^{\text{e-b}} = -\frac{2\pi e^2 \sigma N}{\xi} + \frac{\pi e^2 \sigma}{L} \sum_{\sigma} [(-z_{\sigma} + L)^2 + z_{\sigma}^2] \quad (2.11)$$

dove il primo termine è una quantità divergente della stessa forma di (2.9) e il secondo è una correzione quadratica rispetto al potenziale inserito esternamente di forma lineare dovuto all'interazione col background positivo. Tale quantità va a perturbare gli usuali stati in potenziale lineare che altrimenti si otterebbero.

2.3 II quantizzazione

Nei capitoli successivi andremo ad analizzare come i funzionali di TF e KS, i quali derivano da teorie di campo medio e trattano l'interazione elettronica sostituendola col termine di Hartree, sono anch'esse quantità finite una volta, naturalmente, normalizzate per la sezione trasversale A . In questa sezione vogliamo fare considerazioni più

generali e vedere che, se si considera l'operatore Hamiltoniano effettivo, andando a scriverlo in II quantizzazione si verifica anche qui che l'energia per unità di superficie è una quantità finita.

2.3.1 Base

Per costruire l'Hamiltoniana in II quantizzazione occorre anzitutto andare a definire una base nello spazio di singola particella. Optiamo per l'opzione più standard e scegliamo che le funzioni d'onda elettroniche nel piano xy siano onde piane e indichiamo le funzioni d'onda normalizzate nella direzione z come $\psi_\alpha(z)$ dove α è l'indice del livello energetico. $\psi_\alpha(z)$ dipende dalla particolare forma del potenziale di confinamento lungo la direzione z . In breve, gli stati di una particella sono definiti da set di numeri quantici del tipo:

$$|\mathbf{k}, \alpha, \lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_\perp} \psi_\alpha(z) \chi_\lambda \quad (2.12)$$

dove qui \mathbf{k} è il vettore d'onda nel piano xy e \mathbf{x}_\perp è il vettore posizione nello stesso piano: tali vettori risulteranno essere pertanto bidimensionali. Ricordiamo a tal riguardo che per svolgere questo calcolo assumiamo il sistema finito pure nella direzione perpendicolare per poi solo alla fine prendere il limite termodinamico: da qui il fattore di normalizzazione A indicante l'area della sezione trasversale. Infine scriviamo come di consueto con χ_λ la funzione d'onda di spin.

2.3.2 Energia di singola particella

Raggruppando insieme i termini non interagenti nell'Hamiltoniana (2.1), definiamo l'operatore di particella singola $E^{(1)}$: nello specifico, questa quantità include l'energia cinetica degli elettroni e tutti i potenziali ad un corpo agenti su di essi, siano questi derivanti dall'interazione col background o dovuti alla presenza della forza esterna. Più esplicitamente,

$$E^{(1)} \equiv K \sum_{\sigma=1}^N z_\sigma + \frac{\pi e^2 \sigma}{L} \sum [(-z_\sigma + L)^2 + z_\sigma^2] - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma=1}^N \nabla_\sigma^2 = E_\perp^{(1)} + E_z^{(1)} \quad (2.13)$$

dove

$$E_{\perp}^{(1)} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_{\perp\sigma}^2} \quad (2.14)$$

$$E_z^{(1)} \equiv K \sum_{\sigma=1}^N z_{\sigma} + \frac{\pi e^2 \sigma}{L} \sum_{\sigma} [(-z_{\sigma} + L)^2 + z_{\sigma}^2] - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma=1}^N \frac{\partial^2}{\partial z_{\sigma}^2}. \quad (2.15)$$

A partire da queste definizioni, avendo a che fare con operatori ad 1 corpo e osservando che questi sono diagonali nella base data, troviamo sfruttando il risultato (D.20):

$$E_{\perp}^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \quad (2.16)$$

e

$$E_z^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \varepsilon_{\alpha} a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda}. \quad (2.17)$$

Sommandole:

$$E^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_{\alpha} \right) a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \quad (2.18)$$

dove abbiamo appunto

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1, \alpha_1, \lambda_1 | E^{(1)} | \mathbf{k}_2, \alpha_2, \lambda_2 \rangle &= \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \delta_{\lambda_1, \lambda_2} \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \\ &+ \varepsilon_{\alpha_2} \delta_{\lambda_1, \lambda_2} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \delta_{\alpha_1, \alpha_2}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

L'ultimo termine che rimane da analizzare è l'interazione elettrone-elettrone, la cui trattazione è la parte più ostica del problema. Tale compito è dipanato nella sezione successiva.

2.3.3 Interazione elettrone-elettrone

Manca ora solo da derivare la II quantizzazione dell'interazione di Coulomb elettrone-elettrone per il gas elettronico in "discesa". Ricordiamo come eq. (2.6) fornisce l'energia d'interazione elettronica in I quantizzazione. Come osservato nell'appendice, tale quantità possiamo riscrivere ricorrendo alla equazione (D.27), ove l'elemento di

matrice da calcolare è, passando al potenziale di Yukawa, della forma:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1, \alpha_1, \lambda_1, \mathbf{k}_2, \alpha_2, \lambda_2 | v | \mathbf{k}_3, \alpha_3, \lambda_3, \mathbf{k}_4, \alpha_4, \lambda_4 \rangle = \\ \frac{1}{A^2} \int d^2x_1^\perp dz_1 d^2x_2^\perp dz_2 e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_1^\perp} \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \\ * \chi_{\lambda_1}^* e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}_2^\perp} \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \chi_{\lambda_2}^* e^2 \frac{e^{-\xi|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{x}_1^\perp} \psi_{\alpha_3}(z_1) \chi_{\lambda_3} e^{i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{x}_2^\perp} \psi_{\alpha_4}(z_2) \chi_{\lambda_4} \quad (2.20) \end{aligned}$$

dove

$$v = \frac{e^2 e^{-\xi|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}. \quad (2.21)$$

Per valutare questo integrale, separiamolo nelle sue parti spaziali e di spin e sfruttiamo come prima cosa l'ortonormalità di quest'ultime; otteniamo:

$$\langle \mathbf{k}_1, \alpha_1, \lambda_1, \mathbf{k}_2, \alpha_2, \lambda_2 | v | \mathbf{k}_3, \alpha_3, \lambda_3, \mathbf{k}_4, \alpha_4, \lambda_4 \rangle = \frac{e^2}{A^2} \delta_{\lambda_1, \lambda_3} \delta_{\lambda_2, \lambda_4} F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2) \quad (2.22)$$

dove $F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2)$ è l'integrale su tutte le coordinate spaziali espresso da:

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2) = \int d^2x_1^\perp d^2x_2^\perp dz_1 dz_2 e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{x}_1^\perp} e^{-i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{x}_2^\perp} \\ * \frac{e^{-\xi\sqrt{(\mathbf{x}_1^\perp - \mathbf{x}_2^\perp)^2 + (z_1 - z_2)^2}}}{\sqrt{(\mathbf{x}_1^\perp - \mathbf{x}_2^\perp)^2 + (z_1 - z_2)^2}} \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \quad (2.23) \end{aligned}$$

Dato ciò, integriamo le coordinate nel piano \mathbf{x}_1^\perp e \mathbf{x}_2^\perp a fissato z . Andando ad effettuare le trasformazioni $\mathbf{x}_2^\perp = \mathbf{x}$ e $\mathbf{x}_1^\perp - \mathbf{x}_2^\perp = \mathbf{y}$

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2) = \int d^2x e^{-i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{x}} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \\ * \int d^2y e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{y}} \frac{e^{-\xi\sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}}}{\sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}} \quad (2.24) \end{aligned}$$

e utilizzando la relazione rappresentante la conservazione del momento

$$\int d^2x e^{-i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{x}} = A \quad \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \quad (2.25)$$

troviamo che $F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2)$ diventa:

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2) = A \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \\ \int d^2y e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{y}} \frac{e^{-\xi\sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}}}{\sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}}. \quad (2.26) \end{aligned}$$

Non ci resta solo che andare a sviluppare tale quantità. Per valutare l'integrale su y passiamo alle coordinate polari. Così facendo otteniamo banalmente:

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2) &= A \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \\ &\quad * \int_0^\infty dy y \frac{e^{-\xi \sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}}}{\sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}} \int_0^{2\pi} d\theta e^{-i|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3||\mathbf{y}| \cos \theta} \end{aligned} \quad (2.27)$$

dove abbiamo scelto il sistema di coordinate in modo tale che θ sia l'angolo tra $|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3|$ e $|\mathbf{y}|$. Guardando poi l'integrale su θ , osserviamo che questo, a meno di un fattore 2π , corrisponde alla definizione della funzione di Bessel J_0 ; quindi:

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2) &= A \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \\ &\quad \int_0^\infty dy y \frac{e^{-\xi \sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}}}{\sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}} 2\pi J_0(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3||\mathbf{y}|) . \end{aligned} \quad (2.28)$$

Per quanto concerne invece l'integrale su y poniamo:

$$I = 2\pi \int_0^\infty dy y \frac{e^{-\xi \sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}}}{\sqrt{y^2 + (z_1 - z_2)^2}} J_0(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3||\mathbf{y}|) \quad (2.29)$$

il quale, facendo la sostituzione $y^2 + |z_1 - z_2|^2 = w^2$ $|z_1 - z_2|^2$, diventa

$$= 2\pi |z_1 - z_2| \int_1^\infty dw e^{-|z_1 - z_2|\xi w} J_0(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| |z_1 - z_2| \sqrt{w^2 - 1}) \quad (2.30)$$

Sfruttando ora le tabelle [4] si verifica:

$$= \frac{e^{-|z_1 - z_2|\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3|^2}}}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3|^2}} . \quad (2.31)$$

Andando a sostituire questo calcolo di $F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3 \xi}(z_1, z_2)$ nell'equazione di partenza, arriviamo infine alla espressione:

$$\langle \mathbf{k}_1, \alpha_1, \lambda_1, \mathbf{k}_2, \alpha_2, \lambda_2 | v | \mathbf{k}_3, \alpha_3, \lambda_3, \mathbf{k}_4, \alpha_4, \lambda_4 \rangle = \frac{2\pi e^2}{A} \delta_{\lambda_1, \lambda_3} \delta_{\lambda_2, \lambda_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \quad (2.32)$$

$$* \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \frac{e^{-|z_1 - z_2|\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3|^2}}}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3|^2}} . \quad (2.33)$$

L'operatore in II quantizzazione lo otteniamo quindi banalmente usando la formula generale (2.18); in questo caso abbiamo:

$$V_{\text{e-e}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \alpha_1 \lambda_1} \sum_{k_2, \alpha_2 \lambda_2} \sum_{k_3, \alpha_3 \lambda_3} \sum_{\mathbf{k}_4, \alpha_4 \lambda_4} \quad (2.34)$$

$$* \langle \mathbf{k}_1, \alpha_1, \lambda_1, \mathbf{k}_2, \alpha_2, \lambda_2 | v | \mathbf{k}_3, \alpha_3, \lambda_3, \mathbf{k}_4, \alpha_4, \lambda_4 \rangle a_{\mathbf{k}_1 \alpha_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 \alpha_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_4 \alpha_4 \lambda_4} a_{\mathbf{k}_3 \alpha_3 \lambda_3}. \quad (2.35)$$

Come prima è possibile fare qualche ulteriore semplificazione servendosi dell'ortogonalità delle varie quantità. In particolare, in quanto vale $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$, cioè, detto in altri termini, si conserva il momento in entrata e in uscita, le quattro somme sui \mathbf{k} si riducono alla somma su soli tre dei valori indipendenti. Definiamo perciò $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{p} - \mathbf{q}$, $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}$ e $\mathbf{k}_4 = \mathbf{p}$. L'interazione elettrone-elettrone potrà quindi essere scritta come:

$$V_{\text{e-e}} = \frac{e^2 \pi}{A} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) * \frac{e^{-|z_1-z_2|\sqrt{\xi^2+q^2}}}{\sqrt{\xi^2+q^2}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}, \alpha_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4 \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3 \lambda_1} \quad (2.36)$$

dove per compattezza poniamo:

$$v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}(q) \equiv \frac{e^2 \pi}{A} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \frac{e^{-|z_1-z_2|\sqrt{\xi^2+q^2}}}{\sqrt{\xi^2+q^2}} \quad (2.37)$$

L'Hamiltoniana senza ancora aver considerato il limite Coulombiano di $\xi \rightarrow 0$ è data in definitiva da:

$$E = -\frac{e^2 \pi N \sigma}{\xi} + \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_\alpha \right) a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} + V_{\text{e-e}} - \pi e^2 \bar{n} N \frac{L^2}{3}. \quad (2.38)$$

2.3.4 Limite Coulombiano: Hamiltoniana totale

Arrivati a questo punto manca solo da prendere il limite $\xi \rightarrow 0$ e vedere che l'energia di repulsione elettronica fornisce un termine che va a compensare esattamente l'altro termine divergente presente in (2.38) comparso nel calcolo dell'interazione elettrone-background e background-background. Notiamo a tal proposito che l'unica situazione un po' delicata la abbiamo per $\mathbf{q} = 0$. L'idea qui è considerare separatamente la

situazione con $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ e $\mathbf{q} \neq 0$. Sostituendo $\mathbf{q} = 0$, nell'espressione dell'energia $V_{\text{e-e}}$ otteniamo:

$$V_{\text{e-e}}^{\mathbf{q}=0} = \frac{e^2 \pi}{A} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) * \frac{1}{\xi} e^{-|z_1 - z_2|\xi} a_{\mathbf{k}, \alpha_1, \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_2, \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4, \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3, \lambda_1}. \quad (2.39)$$

Prendendo di questa espressione il limite coulombiano troviamo che rimangono solo i primi due termini: uno divergente e l'altro in qualche misura invece rappresentante proprio l'energia elettrostatica. Espandendo perciò $e^{-\xi|z_1 - z_2|} \approx 1 - \xi |z_1 - z_2|$ possiamo scomporre la nostra equazione in due parti:

$$V_{\text{e-e}}^{\mathbf{q}=0} = Z_1 + Z_2 \quad (2.40)$$

dove

$$Z_1 = \frac{e^2 \pi}{A} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{1}{\xi} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) a_{\mathbf{k}, \alpha_1, \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_2, \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4, \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3, \lambda_1} \quad (2.41)$$

e

$$Z_2 = -\frac{e^2 \pi}{A} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) |z_1 - z_2| a_{\mathbf{k}, \alpha_1, \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_2, \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4, \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3, \lambda_1}. \quad (2.42)$$

La prima di queste relazioni possiamo ulteriormente semplificarla. Per farlo notiamo che, in virtù della ortonormalità delle funzioni d'onda $\psi_\alpha(z)$, abbiamo che l'integrale sulle z è nullo per tutti i valori degli α eccezion fatta quando $\alpha_1 = \alpha_3$ e $\alpha_2 = \alpha_4$. Ne consegue:

$$Z_1 = \frac{e^2 \pi}{A \xi} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_1, \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_2, \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_2, \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_1, \lambda_1}. \quad (2.43)$$

Usando adesso le regole di anti-commutazione dei fermioni (D.10) possiamo così riscrivere Z_1 come:

$$Z_1 = \frac{e^2 \pi}{A \xi} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} n_{\mathbf{k}, \alpha_1, \lambda_1} n_{\mathbf{p}, \alpha_2, \lambda_2} - \frac{e^2 \pi}{A \xi} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha_1} \sum_{\lambda_1} n_{\mathbf{k}, \alpha_1, \lambda_1} \quad (2.44)$$

dove abbiamo inserito l'operatore numero. A questo punto basta eseguire tutte le somme presenti. Arriviamo in definitiva alla relazione:

$$Z_1 = \frac{e^2 \pi}{A \xi} (N^2 - N) = \frac{e^2 \pi N \sigma}{\xi} - \frac{e^2 \pi \sigma}{\xi} \quad (2.45)$$

dove nel primo termine semplicemente abbiamo sommato su tutti gli stati il prodotto di due operatori numero, ottenendo naturalmente il numero di particelle N al quadrato: notiamo che questa quantità va ad elidersi esattamente col termine spurio divergente avanzato nel calcolo riguardante le cariche positive. Il secondo termine invece evidentemente corrisponde a contare su tutti tutti gli stati occupati da delle particelle, di conseguenza è uguale banalmente ad N . Notiamo che, come si fa per il gas elettronico in 3D usualmente, tale termine possiamo trascurarlo nel limite termodinamico una volta normalizzato per la superficie: assumendo infatti che valga $\xi \rightarrow 0$ e $l \rightarrow \infty$ tali che $\frac{1}{\xi} \ll l$, cioè che l'interazione Coulombiana decada più rapidamente delle dimensioni della sezione trasversale, abbiamo che possiamo scrivere $\frac{e^2 \pi \sigma (\frac{1}{\xi})}{4l^2}$ e di conseguenza nel limite termodinamico tale fattore si annulla. In definitiva non considerando quest'ultima quantità abbiamo che $V_{e-e}^{q=0} = Z_1 + Z_2$ è dato da:

$$V_{e-e}^{q=0} = \frac{e^2 \pi N \sigma}{\xi} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{q=0} a_{\mathbf{k}, \alpha_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4 \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3 \lambda_1} \quad (2.46)$$

dove poniamo:

$$v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{q=0} = -\frac{e^2 \pi}{A} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) |z_1 - z_2| . \quad (2.47)$$

Consideriamo ora $\mathbf{q} \neq 0$ di V_{e-e} . Preso il limite Coulombiano $\xi \rightarrow 0$, otteniamo:

$$V_{e-e}^{q \neq 0} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{q \neq 0}(q) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \alpha_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p} - \mathbf{q}, \alpha_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4 \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3 \lambda_1} \quad (2.48)$$

dove

$$v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{q \neq 0}(q) = \frac{e^2 \pi}{A} \int dz_1 dz_2 \psi_{\alpha_1}^*(z_1) \psi_{\alpha_2}^*(z_2) \psi_{\alpha_3}(z_1) \psi_{\alpha_4}(z_2) \frac{e^{-|z_1 - z_2|q}}{q} . \quad (2.49)$$

Notiamo come questi due termini siano divisi per A , il che nel limite termodinamico dovrebbe comportare l'annullamento dei medesimi. D'altra parte, andando a sostituire la somma sui momenti in un integrale, compare al numeratore un fattore A^2 .

Come ci aspettiamo l'energia per unità di superficie quindi è una quantità finita. Limitiamoci in conclusione a scrivere l'Hamiltoniano completo sommando tutti i vari termini osservando come tutti i termini coinvolti siano finiti e quelli divergenti si siano cancellati l'un con l'altro:

$$\begin{aligned}
 E = & -\pi e^2 \bar{n} N \frac{L^2}{3} + \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_\alpha \right) a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} + \\
 & + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{\mathbf{q}=0} a_{\mathbf{k}, \alpha_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4 \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3 \lambda_1} + \\
 & + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}}^{q \neq 0} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{\mathbf{q} \neq 0}(q) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \alpha_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{p} - \mathbf{q}, \alpha_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}, \alpha_4 \lambda_2} a_{\mathbf{k}, \alpha_3 \lambda_1}
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

dove $v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{\mathbf{q}=0}$ e $v_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4}^{\mathbf{q} \neq 0}(q)$ sono dati rispettivamente da (2.47) e (2.48)

Capitolo 3

Il modello di Thomas-Fermi

Adesso che abbiamo presentato la teoria sottostante e descritto il modello del gas elettronico in "discesa", andiamolo a studiare concretamente nell'approssimazione di TF: in questo schema il funzionale dell'energia di GS, come precedentemente spiegato, assume una forma particolarmente semplice che, per quanto generalmente da un punto di vista quantitativo e talvolta pure qualitativo fallisce nella previsione della corretta fenomenologia, può essere impiegato per cogliere una descrizione preliminare semplificata del sistema considerato.

3.1 Il metodo di TF per il gas elettronico in "discesa"

Andiamo punto per punto a calcolare tutte le espressioni e quantità necessarie per implementare il metodo di TF partendo dallo studio del funzionale.

3.1.1 Funzionale di TF

Ricordiamo che in generale il funzionale di TF possiamo sempre scriverlo nella seguente maniera:

$$E_{\text{TF}}[n] = V_{\text{ext}}[n] + V_{\text{Ha}}[n] + T_{\text{TF}}[n] + E_x[n] \quad (3.1)$$

dove

$$V_{\text{Ha}}[n] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \quad (3.2)$$

$$T_{\text{TF}}[n] = C^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}} d^3x \quad (3.3)$$

$$E_x[n] = -C_x^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{4/3} d^3x \quad (3.4)$$

e tutti gli integrali sono svolti sul dominio di definizione del problema. Tra queste quantità osserviamo che il termine di Hartree ha un comportamento che, se preso singolarmente, è problematico in quanto dipendente da $\frac{V^2}{2}$: una dipendenza la cui

conseguenza è quella di generare una densità di energia che cresce col volume e divergente nel limite termodinamico. In maniera simile a quanto visto nel capitolo 2, pertanto, affinché il problema sia ben posto e il funzionale (3.26) per unità di superficie sia una quantità finita, è necessario richiedere la neutralità del sistema ed equilibrare elettricamente gli elettroni con un gellio di cariche positive. Alla luce di ciò assumiamo che il potenziale esterno si componga di tre termini: un termine descrivente l'interazione del background omogeneo di ioni positivi con se stesso; un termine che indica l'interazione tra gli elettroni e il gellio; ed infine un ultimo che rappresenta la forza esterna orientata solo lungo la direzione z . Più esplicitamente poniamo:

$$V_{\text{ext}}[n] = V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}[n] + V_{\text{ext}}^{\text{b}}[n] + V_{\text{ext}}^{\text{z}}[n] \quad (3.5)$$

dove

$$V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}[n] = -e^2 \bar{n} \iint \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \quad (3.6)$$

$$V_{\text{ext}}^{\text{b}}[n] = \frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\bar{n}^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \quad (3.7)$$

$$V_{\text{ext}}^{\text{z}}[n] = \int v_{\text{ext}}^{\text{z}}(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) d^3x . \quad (3.8)$$

Per il gas elettronico in "discesa" abbiamo $v_{\text{ext}}^{\text{z}}(\mathbf{x}) = v_{\text{ext}}^{\text{z}}(z) = Kz$. Notiamo a questo punto che il primo termine di interazione elettroni-background è proporzionale a $-V^2$, al contrario del termine background-background invece proporzionale come il termine di Hartree a $\frac{V^2}{2}$. Nel complesso ci aspettiamo quindi che queste due quantità, sommate insieme all'energia di Hartree, vadano mediamente ad elidersi garantendo l'assenza di una dipendenza quadratica, indesiderata e problematica, dal volume dell'energia. In virtù di ciò abbiamo che

$$\begin{aligned} E_{\text{TF}}[n] = & V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}[n] + V_{\text{ext}}^{\text{b}}[n] + V_{\text{ext}}^{\text{z}}[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' + C_{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{\frac{5}{3}} d^3x \\ & - C_{\mathbf{x}}^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{4/3} d^3x \end{aligned} \quad (3.9)$$

è un valore, una volta normalizzato per la superficie, non divergente nel limite termodinamico. Andando ora a combinare quindi $V_{\text{ext}}^{\text{b}}$, V_{Ha} e $V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}$ ricaviamo un termine,

se scritto sempre in unità di superficie, finito che in questo lavoro sarà denominato termine di Coulomb. Esplicitamente:

$$V_{\text{Coul}}[n] = V_{\text{Ha}}[n] + V_{\text{ext}}^{\text{b}}[n] + V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}[n] = \frac{1}{2}e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}) - \bar{n})(n(\mathbf{x}') - \bar{n})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' . \quad (3.10)$$

In base a questa definizione il funzionale densità di TF finale è dato dalla seguente espressione:

$$\begin{aligned} E_{\text{TF}}[n] &= \int n(\mathbf{x}) v_{\text{ext}}^{\text{z}}(\mathbf{x}) d^3x + \frac{1}{2}e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}) - \bar{n})(n(\mathbf{x}') - \bar{n})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \\ &\quad + C^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{5/3} d^3x - C_{\text{x}}^{\text{TF}} \int n(\mathbf{x})^{4/3} d^3x . \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.1.2 Equazione di TF

Per ricavare l'equazione di TF dobbiamo effettuare la minimizzazione del funzionale (3.11) sfruttando il teorema dei moltiplicatori di Lagrange in modo tale da assicurarci che i vincoli del problema vengano rispettati. Per farlo prendiamo, come nella teoria più generale esposta nel capitolo 1, l'espressione:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[E_{\text{TF}}[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{x}') d^3x' - N \right) \right] = 0 . \quad (3.12)$$

Notiamo adesso che l'unica differenza riguarda la sostituzione del termine di Hartree col termine Coulombiano la cui derivata funzionale è:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{x})} \left[\frac{e^2}{2} \iint \frac{(n(\mathbf{x}') - \bar{n})(n(\mathbf{x}'') - \bar{n})}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}''|} d^3x' d^3x'' \right] = e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}') - \bar{n})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' \quad (3.13)$$

dove abbiamo applicato la relazione (A.15). Ragion per cui semplificando e riordinando le derivate funzionali ottenute abbiamo che vale:

$$n(\mathbf{x}) = \left[\frac{3}{5C^{\text{TF}}} \left(\mu - v_{\text{ext}}^{\text{z}}(\mathbf{x}) - e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}') - \bar{n})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' + \frac{4C_{\text{x}}^{\text{TF}}}{3} n(\mathbf{x})^{1/3} \right) \right]^{3/2} . \quad (3.14)$$

Tale equazione richiede ancora qualche ulteriore considerazione prima di poter essere concretamente applicata.

3.1.3 Termine di Coulomb

L'unico termine ancora da determinare in maniera esplicita è il termine di Hartree corretto con la parte riguardante il background: quello che abbiamo denominato

energia di Coulomb in quanto include tutte le interazione elettrostatiche classiche. Per riscriverlo, poniamo:

$$v_{\text{Coul}}(\mathbf{x}) = e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}') - \bar{n})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' . \quad (3.15)$$

D'altra parte questo integrale ha problemi di convergenza, ragion per cui la tecnica standard da utilizzare in questo caso è la medesima menzionata nel capitolo 2: cioè riscrivere l'integrale in termini di potenziale di Yukawa per poi prendere il limite $\xi \rightarrow 0$. L'espressione da sviluppare è la seguente:

$$v_{\text{Coul}}(\mathbf{x}) = e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}') - \bar{n})e^{-\xi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' . \quad (3.16)$$

Per calcolare $v_{\text{Coul}}(\mathbf{x})$ trasformiamo l'integrale nell'equazione in coordinate cilindriche dove l'elemento di volume è dato da $d^3x' = \rho' d\rho' d\theta' dz'$ e osserviamo che la densità dipende solo dalla coordinata z' , cioè $n(\mathbf{x}') = n(z')$. Per questo abbiamo che $v_{\text{Coul}}(\mathbf{x})$ assume la forma:

$$v_{\text{Coul}}(z) = e^2 \int_0^L (n(z') - \bar{n}) dz' \int_0^\infty d\rho' \rho' \frac{e^{-\xi\sqrt{\rho'^2 + (z-z')^2}}}{\sqrt{\rho'^2 + (z-z')^2}} \int_0^{2\pi} d\theta' . \quad (3.17)$$

Effettuando ora il cambio di variabile, $y'^2 = \rho'^2 + (z - z')^2$, $v_{\text{Coul}}(\mathbf{x})$ possiamo ulteriormente svilupparlo come:

$$v_{\text{Coul}}(z) = e^2 \int_0^L (n(z') - \bar{n}) dz' \int_{|z-z'|}^\infty dy' y' \frac{e^{-\xi y'}}{y'} \int_0^{2\pi} d\theta' . \quad (3.18)$$

A questo punto dobbiamo solo valutare gli integrali su y' e θ' e utilizzare l'espansione di $e^{-\xi|z-z'|}$ nel limite $\xi \rightarrow 0$. In breve abbiamo:

$$v_{\text{Coul}}(z) = e^2 \int_0^L (n(z') - \bar{n}) dz' \left(2\pi \left(\frac{1}{\xi} - |z - z'| \right) \right) \quad (3.19)$$

$$v_{\text{Coul}}(z) = 2\pi \frac{e^2}{\xi} \int_0^L (n(z') - \bar{n}) dz' - 2\pi e^2 \int_0^L (n(z') - \bar{n}) |z - z'| dz' \quad (3.20)$$

Poiché poi $\int n(\mathbf{x}) d^3x = N$, possiamo scrivere $\int n(z) dz \int dx dy = N$ e di conseguenza: $\int_0^L n(z) dz = (N/A) = \sigma$. Giungiamo perciò all'espressione finale:

$$v_{\text{Coul}}(z) = -2\pi e^2 \int_0^L (n(z') - \bar{n}) |z - z'| dz' \quad (3.21)$$

Come richiesto i termini divergenti si elidono dando complessivamente una quantità a valore finito nel limite Coulombiano. Sostituendo ora questa espressione nell'energia potenziale di Coulomb troviamo:

$$V_{\text{Coul}} = -\pi e^2 \int_0^L (n(z) - \bar{n}) dz \int_0^L (n(z') - \bar{n}) |z - z'| dz'. \quad (3.22)$$

È facile verificare che, se avessimo scritto il termine Coulombiano considerando separatamente le tre energie potenziali $V_{\text{ext}}^{\text{b}}$, $V_{\text{ext}}^{\text{e-b}}$ e V_{Ha} , avremmo trovato:

$$V_{\text{ext}}^{\text{b}} = \frac{\pi e^2 \sigma N}{\xi} - \pi e^2 \bar{n} A \int_0^L dz \int_0^L dz' |z - z'| = \frac{\pi e^2 \sigma^2 A}{\xi} - \pi e^2 \bar{n} N \frac{L^2}{3} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}}^{\text{e-b}} &= -\frac{2\pi e^2 \sigma N}{\xi} + 2\pi e^2 \bar{n} A \int_0^L n(z) \int_0^L dz' |z - z'| dz \\ &= -\frac{2\pi e^2 \sigma^2 A}{\xi} + \frac{\pi e^2 \sigma}{L} \int_0^L n(z) [(-z + L)^2 + z^2] dz \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$V_{\text{Ha}} = \frac{\pi e^2 \sigma N}{\xi} - e^2 \pi A \int_0^L n(z) dz \int_0^L n(z') |z - z'| dz'. \quad (3.25)$$

Sommandole arriviamo proprio al risultato (3.22) come deve naturalmente essere. Notiamo che (3.24) è solo l'analogo al continuo della espressione (2.10).

3.1.4 Energia totale

Abbiamo determinato perciò la equazione di TF, la cui espressione esplicita è:

$$n(z) = \left[\frac{3}{5C_{\text{TF}}} \left(\mu - v_{\text{ext}}^z(z) + 2\pi e^2 \int_0^L (n(z') - \bar{n}) |z - z'| dz' + \frac{4C_{\text{x}}^{\text{TF}}}{3} n(z)^{\frac{1}{3}} \right) \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (3.26)$$

Data questa equazione, in modo auto-consistente possiamo risolverla e ottenere la densità di GS in approssimazione di TF con cui poi valutare l'energia di GS. Per farlo occorre sviluppare la relazione (3.11). In particolare, in quanto il sistema è infinito nella direzione trasversale xy , dobbiamo esprimere, per le considerazioni di cui sopra, il risultato in unità di superficie: l'unica espressione dell'energia che ha concretamente senso andarsi a calcolare. Sostituendo i vari termini si ricava in modo molto semplice

e diretto l'equazione finale:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{TF}}[n]}{A} = & -\pi e^2 \int_0^L (n(z) - \bar{n}) dz \int_0^L (n(z') - \bar{n}) |z - z'| dz' \\ & + C^{\text{TF}} \int n(z)^{\frac{5}{3}} dz + \int v_{\text{ext}}^z(z) n(z) dz - C_z^{\text{TF}} \int n(z)^{\frac{4}{3}} dz . \end{aligned} \quad (3.27)$$

Ora abbiamo finalmente tutti gli ingredienti necessari per studiare numericamente il problema considerato.

3.2 Implementazione computazionale

Per risolvere per via numerica l'equazione di TF una strada percorribile è quella di adottare un approccio auto-consistente, cioè, come già accennato, supposta una densità iniziale, la inseriamo nel membro destro dell'equazione ricavandone una nuova. In generale questa nuova densità sarà differente dalla precedente, ragion per cui la reinseriamo nel membro destro fintantoché appunto non raggiungiamo l'auto-consistenza, cioè tra un ciclo e l'altro i valori assunti da una osservabile di riferimento differiscono di una quantità che è al di sotto di una certa tolleranza fissata in input. Per stimare tale errore sono possibili almeno due approcci: la somma in quadratura tra nuova e vecchia densità; oppure anche la valutazione della differenza tra le energie calcolate in due iterazioni successive. In sintesi la struttura del programma è riassunta dal diagramma di flusso rappresentato nell'immagine 3.1. Per implementarlo abbiamo realizzato un programma in C++ senza l'utilizzo di particolari librerie esterne.

Entrando nel dettaglio, schematizziamo il procedimento adoperato e i vari dati adottati:

1. Si partiziona l'intervallo di lunghezza $L = 20a_0$ scegliendo una opportuna mesh coerente con la simmetria del sistema: per questo l'abbiamo assunta lineare con $N_{\text{mesh}} = 500$ inclusi i bordi.
2. Si implementa il metodo di bisezione in modo tale da trovare il corretto potenziale per data σ target alla funzione $f_\sigma(\mu) = -\int_0^L n(z) dz + \sigma$. In quanto

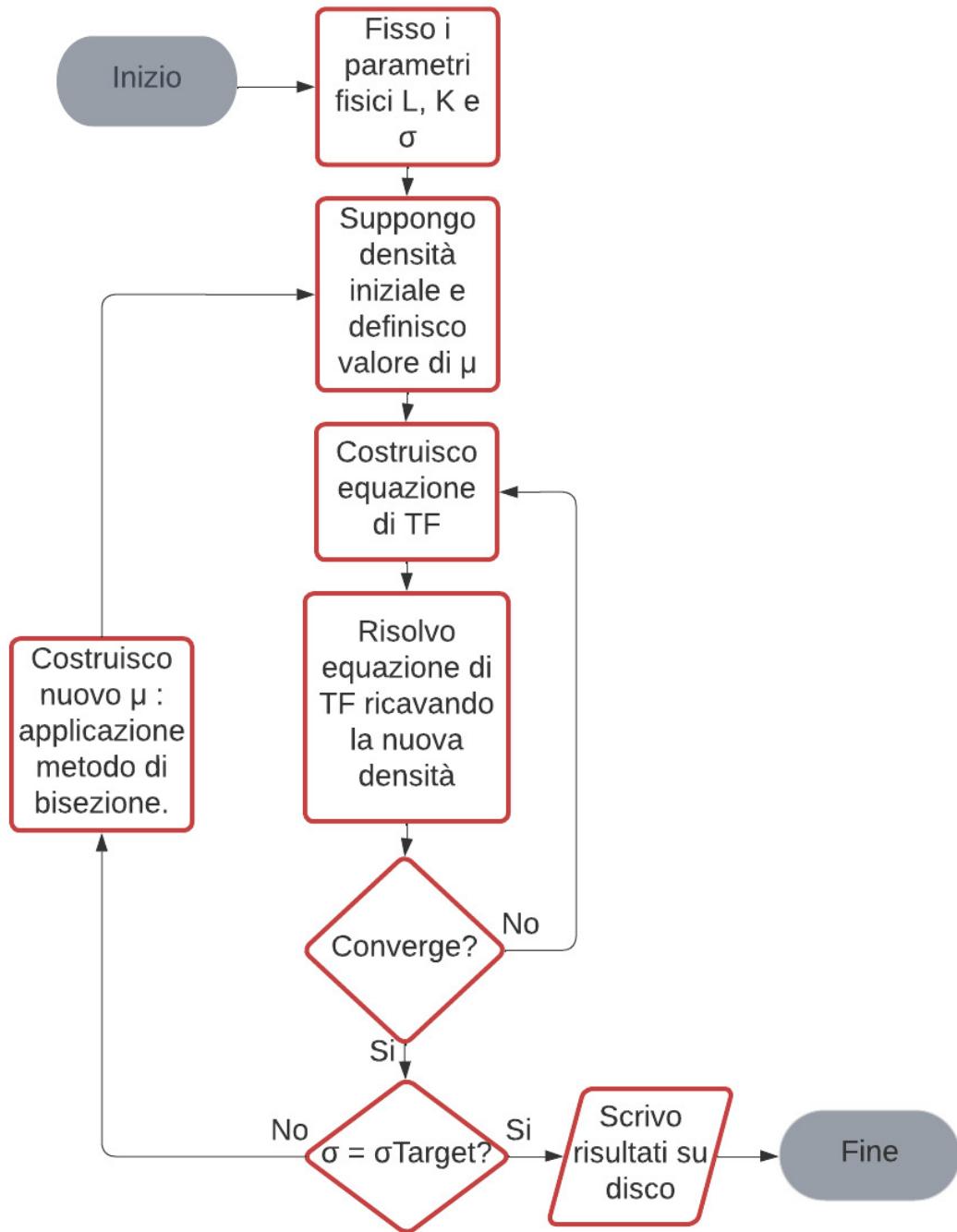


Figura 3.1: Diagramma di flusso dell'algoritmo di TF per lo studio del gas elettronico in "discesa"

non noto, infatti, scelto un potenziale chimico e risolto il ciclo auto-consistente, la densità trovata in generale non soddisferà il vincolo di normalizzazione. Il metodo di bisezione è sfruttato proprio per andare ad individuare il corretto μ .

3. Si inizia, per dato potenziale, il ciclo auto-consistente. Per farlo occorre anzitutto fissare in input una densità di prova: abbiamo assunto $n_{\text{Old}} = \bar{n}$.
4. Si risolve l'equazione di TF per dato potenziale chimico μ .
5. Data la nuova densità si effettua il mixing definito da: $(1 - \alpha_{\text{mix}})n_{\text{Old}} + \alpha_{\text{mix}}n_{\text{New}}$. Per garantire una convergenza generale dell'algoritmo abbiamo assunto un valore abbastanza piccolo di $\alpha_{\text{mix}} = 10^{-3}$.
6. Si valuta la convergenza o meno calcolando la differenza in quadratura tra nuova e vecchia densità, ovvero tra due cicli successivi a seguito del mixing: $err = \int_0^L (n_{\text{New}} - n_{\text{Old}})^2 dz$. Abbiamo preso una tolleranza $= 10^{-8}a_0^{-5}$. Si cicla finché non si scende sotto questa soglia.
7. Si reitera la bisezione finché non viene raggiunta una precisione adeguata. Abbiamo assunto una tolleranza di errore pari a $10^{-3}E_{\text{Ha}}$ confrontata con un errore valutato come l'ampiezza dell'intervallo di ricerca $[\mu_{\text{inf}}, \mu_{\text{sup}}]$ in cui è presente lo zero della funzione $f_\sigma(\mu) = -\int_0^L n(z)dz + \sigma$.

Per farci una idea con gli ordini di grandezza, preso $L = 20a_0$, l'intervallo di valori considerato per σ , una volta convertito in $\bar{n} = \sigma/L$, indicativamente riproduce il range dei tipici valori di densità dei metalli. In particolare, per chiarire, valori di σ nell'intorno di $\approx 0.1a_0^{-2}$, cioè $\bar{n} \approx 10^{28}\text{m}^{-3}$, coincidono indicativamente coi tipici valori di densità di metalli monovalenti come Li, Na o il K appartenenti al gruppo degli alcalini. Viceversa, valori di $\sigma \approx 1a_0^{-2}$, cioè $\bar{n} \approx 10^{29}\text{m}^{-3}$, corrispondono a valori di metalli polivalenti come l'Al o lo Zn.

TF		
Parametri	Unità Atomiche	SI
N_{mesh}	500	500
$\epsilon_{\text{bisezione}}$	$10^{-3} E_{\text{Ha}}$	$4.4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
$\epsilon_{\text{auto-consistenza}}$	$10^{-8} a_0^{-5}$	0.024 nm^{-5}
σ	$10^{-2} - 1.5 a_0^{-2}$	$4-536 \text{ nm}^{-2}$
K	$0.1 - 1 E_{\text{Ha}}/a_0$	8-82 nN
L	$20a_0$	1.1 nm
α_{mix}	10^{-3}	10^{-3}

Tabella 3.1: Parametri simulazione TF

3.3 Risultati

In base allo schema appena esposto abbiamo realizzato un semplice programma in grado di risolvere auto-consistentemente l'equazione (3.26). L'obiettivo finale è valutare l'energia di GS per unità di superficie in funzione di σ a fissata forza esterna K e per farlo abbiamo sfruttato la relazione (3.27). Parallelamente poi abbiamo effettuato una serie di altri calcoli per andare a studiare nel dettaglio le proprietà del sistema.

3.3.1 Densità superficiale in funzione del potenziale chimico

Per risolvere il ciclo auto-consistente esposto nella figura 3.1 occorre anzitutto conoscere dei buoni estremi per l'intervallo di ricerca del metodo di bisezione rispetto alla densità σ desiderata che si vuole studiare. Una possibilità per orientarsi e capire meglio gli ordini di grandezza, sebbene questo studio utile di per sé non è strettamente necessario, è quella di andare a risolvere il ciclo auto-consistentemente per diversi valori del potenziale chimico e poi sfruttare arbitrariamente dei valori a destra e a sinistra del valore ricercato. Ne riportiamo due esempi particolari che sono stati studiati nell'immagine 3.2. Come risulta chiaro il metodo di bisezione deve essere applicato alla funzione $f_\sigma(\mu) = -\int_0^L n(z)dz + \sigma$. In quanto tale funzione è monotona crescente è sufficiente prendere un valore di energia di Fermi non troppo inferiore e un

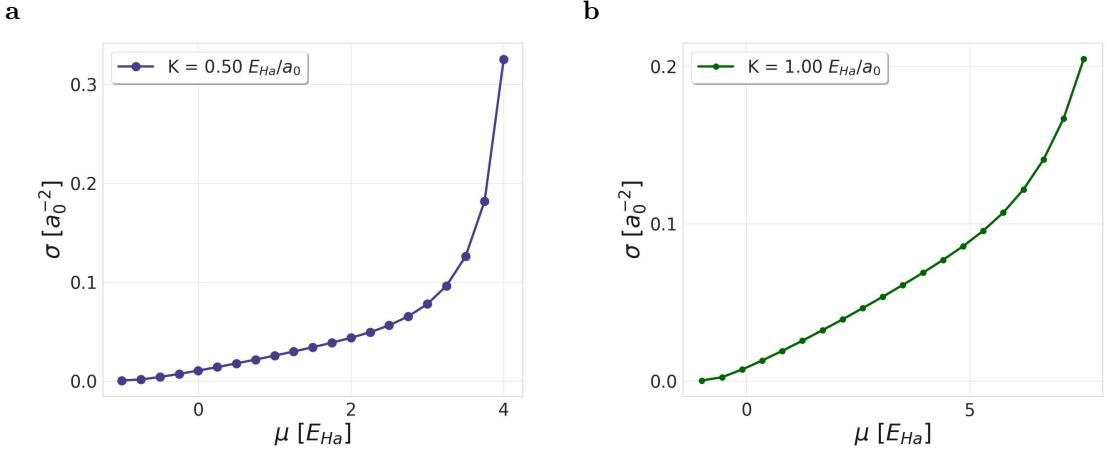


Figura 3.2: Densità superficiale di elettroni in funzione del potenziale chimico nel metodo di TF per forza esterna K fissata. Nella sotto-figura 3.2a $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$. Viceversa nella sotto-figura 3.2b $K = 1 \frac{E_{Ha}}{a_0}$

valore non troppo superiore ed effettuare la ricerca in questo intervallo con precisione desiderata: in questa simulazione abbiamo assunto $\epsilon_{\text{bisezione}} = 10^{-3} E_{Ha}$ e l'errore è stimato considerando l'ampiezza dell'intervallo di ricerca in cui è presente lo zero dato dal metodo di bisezione. Per esemplificare, considerata la figura 3.2a, per dato $\sigma_{\text{Target}} = 0.1 a_0^{-2}$, una possibile scelta di intervallo è $\mu_{\text{inf}} = 2 E_{Ha}$ e $\mu_{\text{sup}} = 4 E_{Ha}$.

3.3.2 Densità a fissato K

Un primo studio realizzato è il confronto dell'andamento della densità di GS trovata nell'approssimazione di TF per differenti concentrazioni σ a valore fissato della forza esterna. Quanto emerge fin da subito è che tanto maggiore è σ , tanto di più la distribuzione tende ad appiattirsi e a distribuirsi uniformemente sull'intero spazio a disposizione, dove però naturalmente rimarrà sempre una maggiore tendenza a concentrarsi sul bordo sinistro in virtù della presenza della forza esterna. Quanto chiariremo in seguito e si vede in particolare dal confronto coi risultati del metodo di KS, si consideri per esempio la figura 5.1, è che nella descrizione della forma funzionale della densità non vengono colte leggere oscillazioni, piccoli effetti di superficie noti come oscillazioni di Friedal: un fenomeno che si verifica in prossimità di superfici

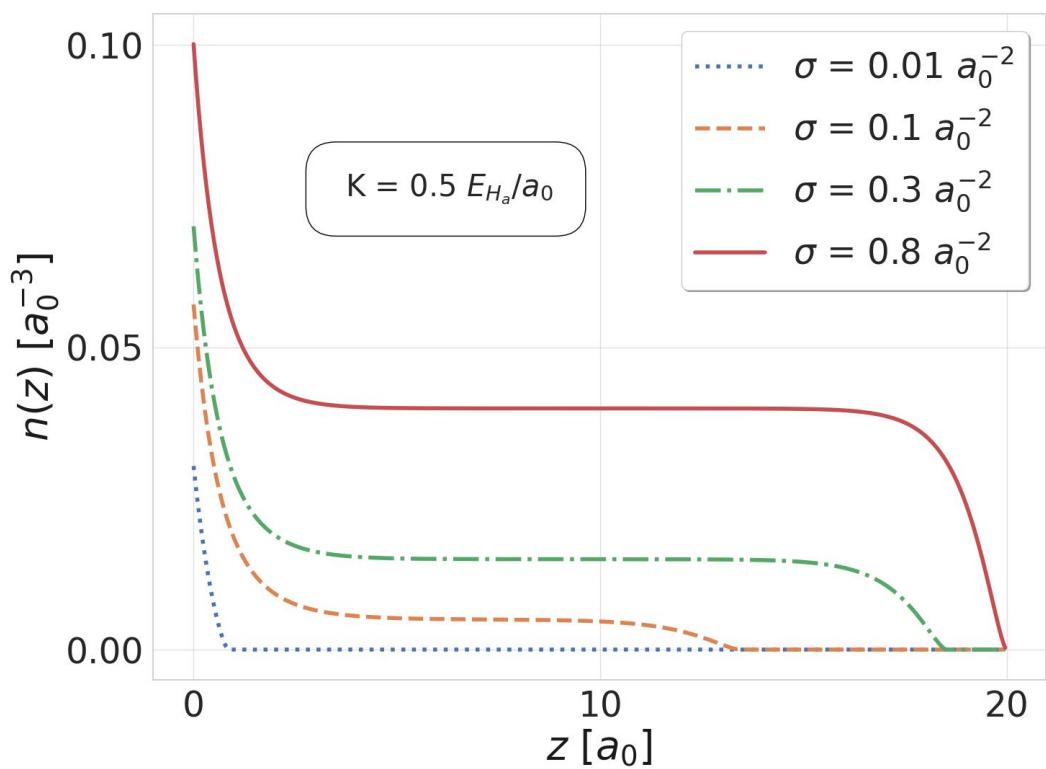


Figura 3.3: Distribuzione spaziale della densità elettronica per alcuni valori della densità superficiale σ per fissato $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$

le quali vanno a perturbare la densità elettronica e a determinare la formazione di oscillazioni con lunghezza d'onda $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$. Infatti, dopo una decrescita rapida nel giro di qualche raggio di Bohr, in base al valore di σ , la densità tende a stabilizzarsi ad un valore pressoché costante per poi ad un certo punto decrescere e annullarsi esattamente coerentemente con la formula (3.26): ricordiamo a tal proposito che la densità è assunta nulla per valori dell'integrandi negativi. Questa caratteristica, insita nella costruzione della equazione di TF, impedisce di descrivere un fenomeno tipico presente in meccanica quantistica come il decadimento a lunga distanza. Osserviamo infine che al crescere di σ , per il principio Pauli, la densità tende a distribuirsi in una regione di spazio dell'intervallo L maggiore.

3.3.3 Densità a fissato σ

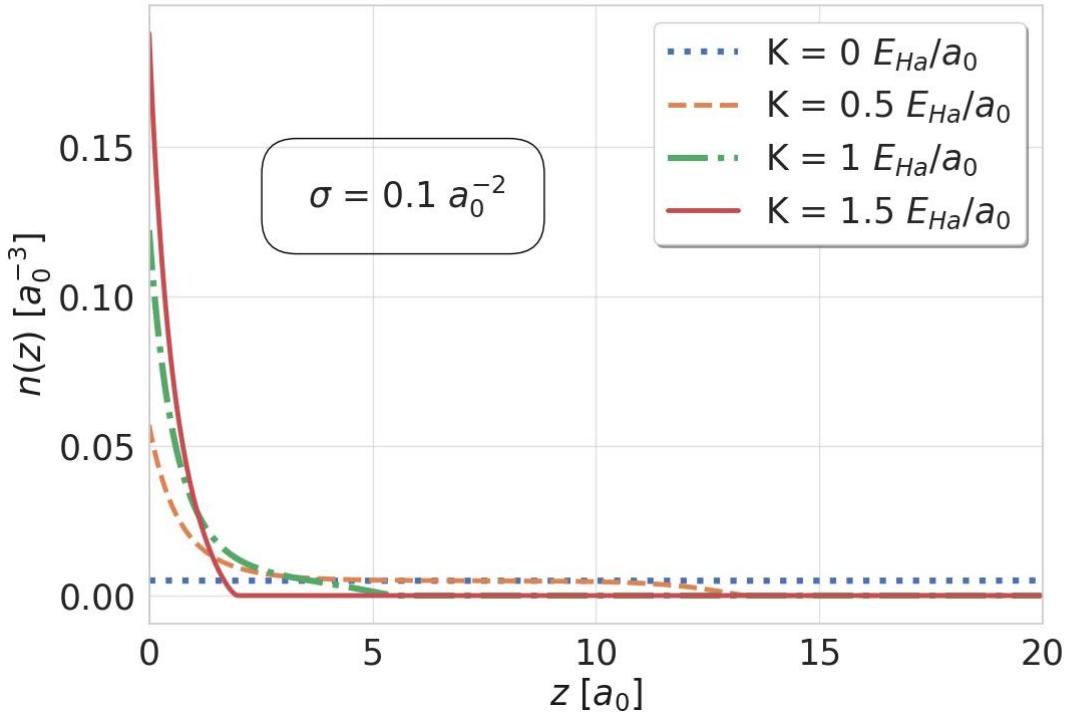


Figura 3.4: Distribuzione spaziale della densità elettronica per alcuni valori della forza esterna K per fissato $\sigma = 0.1 a_0^{-2}$

Consideriamo ora semplicemente la situazione con i ruoli dei parametri fisici K e σ invertiti. Fissiamo la densità superficiale σ e variamo la forza esterna. Come emerge chiaramente nella figura 3.4, abbiamo che al crescere della forza gli elettroni tendono ad accumularsi in prossimità dell'origine: un comportamento atteso e che se vogliamo funge da buon test per controllare in prima approssimazione il corretto comportamento del codice realizzato. In particolare otteniamo che minore è il campo più vince la

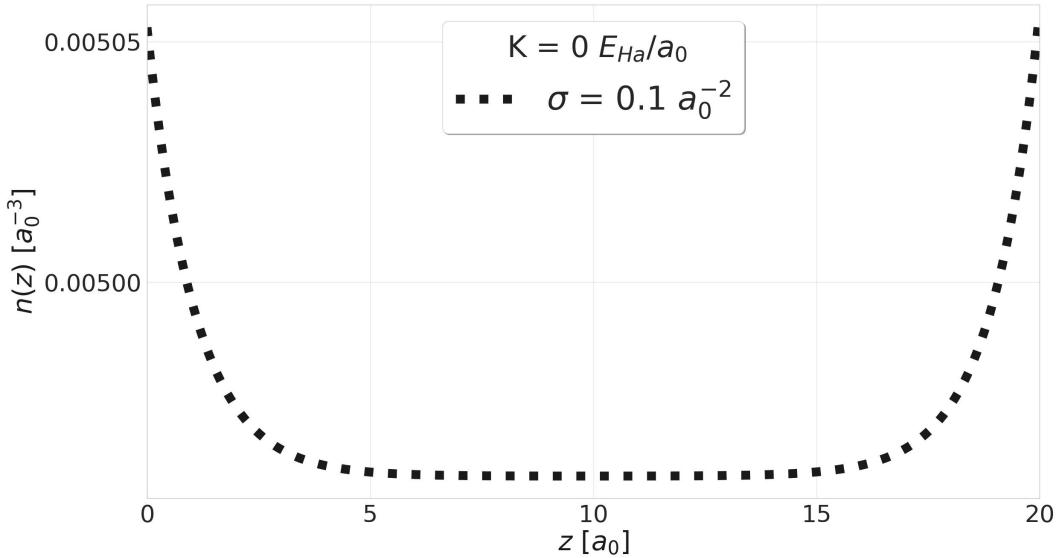


Figura 3.5: Distribuzione spaziale della densità elettronica in assenza di forza esterna K per fissato $\sigma = 0.1 a_0^{-2}$

repulsione Coulombiana e gli elettroni tendono a distribuirsi in una regione maggiore. La situazione limite la abbiamo naturalmente in assenza di forza esterna $K = \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$, dove, rispetto alla scala dell'immagine, l'andamento è pressoché uniforme nell'intervallo. In realtà, però, se ne studiamo più nel dettaglio il comportamento, vediamo dall'immagine 3.5 che l'azione repulsiva degli elettroni data da (3.21) tende a distribuirli in prossimità dei bordi. Interessante è andare a confrontare questa situazione con il calcolo di KS presentato nella figura 4.13 del prossimo capitolo, nel quale andremo ad approfondire il comportamento del termine Coulombiano: quello che già adesso possiamo osservare che la differenza sostanziale tra i due metodi si manifesta

nella misura in cui la densità è una funzione fortemente variabile nella posizione e nello specifico il disaccordo si verifica in maniera più marcata proprio nella descrizione delle superfici. Una analisi più dettagliata del confronto tra i due metodi è posticipata all'ultimo capitolo 5.

3.3.4 Energia

Studiato l'andamento della densità, concludiamo riportando i risultati relativi l'energia: per studiarne il comportamento semplicemente, fissato il valore della forza esterna, abbiamo analizzato l'andamento in funzione di differenti σ e quindi in un certo senso di differenti materiali. Per avere un ordine di grandezza, il range di valori

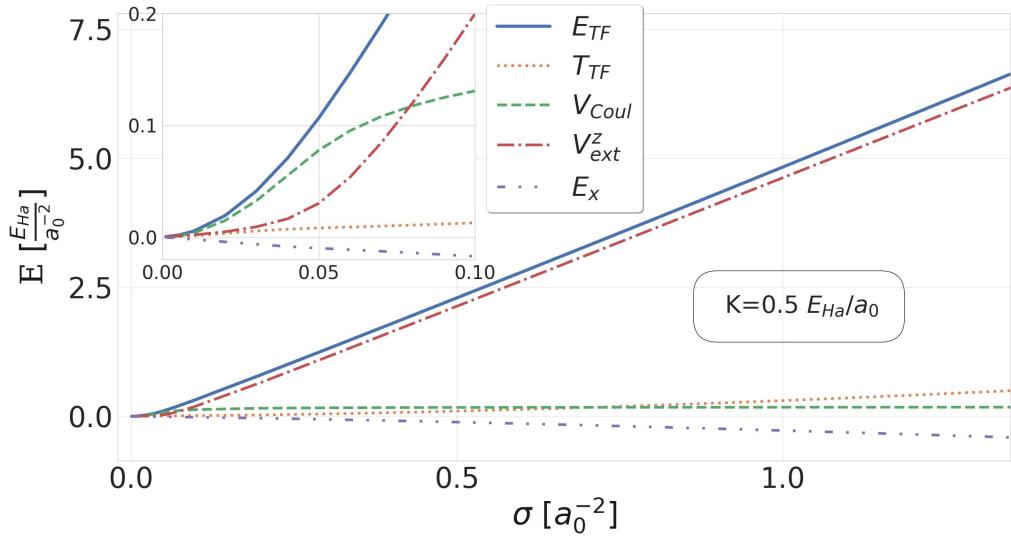


Figura 3.6: Energia totale dello stato fondamentale (curva continua) e i vari contributi alla stessa in funzione di σ per fissato $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$

della densità superficiale varia indicativamente da metalli poco densi come il sodio per $\sigma \approx 0.1a_0^{-2}$ a metalli piuttosto densi come l'alluminio per $\sigma \approx 1.a_0^{-2}$. Dalla figura (3.6) emerge chiaramente che l'energia cinetica (1.59), l'energia potenziale data dalla forza esterna (2.5) e l'energia di Coulomb (3.22) rimangono sempre positive e risultato essere crescenti. Viceversa, la energia di scambio (1.61) è una quantità negativa

e decrescente. Al crescere di σ , tende ad assumere valori assoluti sempre più grandi in competizione con il potenziale esterno e l'energia cinetica. La principale osservazione da evidenziare riguarda l'andamento dell'energia cinetica, la quale, soprattutto se confrontata coi risultati del metodo di KS, assume per ogni σ valori abbastanza piccoli confrontabili con l'energia potenziale (2.5) solo per densità superficiali estremamente basse. Rispetto invece al termine Coulombiano assume valori inferiori sotto un certo valore nell'intorno di $\sigma \approx 0.75a_0^{-2}$ per poi diventare maggiore. Considerando la teoria del gas elettronico 3D omogeneo in assenza di potenziali esterni, si vedano gli appunti [6], abbiamo che la densità elettronica è uniforme e di conseguenza il termine Coulombiano è nullo. Le uniche quantità che concorrono a definire la energia totale sono da un lato l'energia cinetica, la quale è una quantità positiva, dall'altro l'energia di scambio, la quale invece è negativa. Se la prima crea una situazione se vogliamo di instabilità, in cui gli elettroni tendono ad allontanarsi l'un dall'altro, la seconda favorisce la formazione di stati legati. Di conseguenza in questo caso una energia totale per unità di volume positiva rappresenta materiali tendenzialmente instabili, al contrario valori negativi indicano un sistema meccanicamente stabile. Viceversa, per il gas elettronico in "discesa", la densità, in virtù della presenza della forza esterna K , è un sistema non uniforme e la densità varia in base alla posizione. La conseguenza è la comparsa del termine Coulombiano il quale, come evidenziato dalla figura 3.6, è una quantità sempre positiva nell'intervallo di valori di densità superficiale considerato. Motivo per cui, in qualche misura, per il discorso di cui sopra, possiamo affermare che compete con l'energia di scambio favorendo l'instabilità meccanica del sistema. In conclusione notiamo che in generale la densità di stato fondamentale è una quantità positiva, il che indica la tendenza da parte degli elettroni a disperdersi e all'allontanarsi l'un dall'altro: d'altra parte gli elettroni rimangono confinati in virtù della presenza della buca di potenziale infinita che gli vincola nell'intervallo L.

Capitolo 4

Il modello di Kohn-Sham

4.1 Il metodo di KS per il gas elettronico in "discesa"

Andiamo a studiare il gas elettronico in "discesa" all'interno della approssimazione DFT-LDA. Per farlo andiamo anzitutto a scriverne il funzionale e a ricavare l'equazione di KS.

4.1.1 Funzionale ed equazione di KS

Alla luce dei risultati generali esposti nel capitolo 1, l'energia totale nell'ambito della teoria di KS si articola nella seguente maniera:

$$E_{\text{KS}} = T_{\text{KS}} + V_{\text{ext}} + V_{\text{Ha}} + E_{\text{xc}} . \quad (4.1)$$

Analogamente alla teoria di TF, affinché il problema sia ben posto, poniamo come energia potenziale esterna: $V_{\text{ext}} = V_{\text{ext}}^{\text{b}} + V_{\text{ext}}^{\text{e-b}} + V_{\text{ext}}^{\text{z}}$. Combinando ora i primi due col termine di Hartree ricaviamo l'ormai ben nota energia di Coulomb. Così facendo abbiamo in definitiva che possiamo scrivere: $E_{\text{KS}} = T_{\text{KS}} + V_{\text{Coul}} + V_{\text{ext}}^{\text{z}} + E_{\text{xc}}$. Esplicitando i vari elementi l'espressione finale è data da:

$$\begin{aligned} E_{\text{KS}} = & T_{\text{KS}} + \frac{1}{2}e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}) - \bar{n})(n(\mathbf{x}') - \bar{n})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x' \\ & + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{x})n(\mathbf{x})d^3x + \int \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{x})n(\mathbf{x})d^3x . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Alla luce di questa relazione è ora possibile andarsi a ricavare l'equazione di KS tramite un semplice problema di minimizzazione funzionale vincolato. Il problema infatti è analogo a quanto già visto e in particolare abbiamo che la derivata funzionale per il termine di Coulomb è della stessa natura di quella di Hartree ed espressa sempre dalla equazione (A.15) data in appendice. Svolgendo dei calcoli quindi del

tutto equivalenti ai precedenti e osservando che il problema si riduce ad essere 1-dimensionale arriviamo a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + v_{\text{eff}} \right] \psi_\alpha = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + v_{\text{Coul}} + v_{\text{ext}}^z + v_{\text{xc}} \right] \psi_\alpha = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha \quad (4.3)$$

dove ricordiamo che $v_{\text{Coul}} = e^2 \int \frac{(n(\mathbf{x}') - \bar{n})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x'$ la cui espressione esplicita è già stata ottenuta ed è data da (3.21). In parole povere abbiamo ottenuto che il potenziale efficace è:

$$v_{\text{eff}}(z) = -2\pi e^2 \int_0^L (n(z') - \bar{n}) |z - z'| dz' + v_{\text{xc}}(z) + Kz . \quad (4.4)$$

Per risolvere questa equazione abbiamo cercato sempre una soluzione auto-consistente: supposta una densità di partenza, costruiamo il potenziale corrispondente per poi risolvere l'equazione (4.3). Ripetiamo la procedura fino al raggiungimento della convergenza e quindi alla auto-consistenza della soluzione entro naturalmente una certa tolleranza. Trovata tale soluzione abbiamo tutto per andare a calcolare l'energia totale. Se da un lato il termine di potenziale esterno lungo z è triviale, dall'altro abbiamo già determinato pure l'espressione esplicita per il termine di Coulomb nell'equazione 3.21. Le uniche quantità perciò ancora da analizzare e sviluppare sono l'energia cinetica e il termine di scambio e correlazione.

4.1.2 Energia cinetica.

Osserviamo che gli stati di singola particella per il gas elettronico in "discesa", essendo liberi nella direzione trasversale e vincolati lungo z , hanno forma:

$$|\mathbf{k}, \alpha, \lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_\perp} \psi_\alpha(z) \chi_\lambda . \quad (4.5)$$

Ragion per cui, utilizzando la definizione (1.77) ed esplicitando la degenerazione doppia di spin, abbiamo che vale:

$$T_{\text{KS}} = 2 \sum_{\alpha\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle \right) \theta(\mu - \varepsilon_{\alpha\mathbf{k}}) \quad (4.6)$$

dove ricordiamo che \mathbf{k} rappresenta il vettore d'onda 2-dimensionale nella direzione xy e $k_z = -i \frac{d}{dz}$. Sviluppando questa espressione:

$$= \frac{\hbar^2}{m} \sum_{\alpha \mathbf{k}} (k^2 + \langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle) \theta(\mu - \varepsilon_{\alpha \mathbf{k}}) \quad (4.7)$$

$$= \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 \sum_{\alpha}' \int_{\mathcal{C}(\alpha)} d^2 k (k^2 + \langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle) \quad (4.8)$$

$$= \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 \sum_{\alpha}' \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{k_{\max}(\alpha)} dk k (k^2 + \langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle) \quad (4.9)$$

$$= \frac{\hbar^2 A}{2\pi m} \sum_{\alpha}' \int_0^{k_{\max}(\alpha)} dk k (k^2 + \langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle) \quad (4.10)$$

ed imponendo ora il cambio di variabili $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon - \varepsilon_\alpha)}$ e $k dk = \frac{m}{\hbar^2} d\varepsilon$ ricaviamo:

$$= \frac{\hbar^2 A}{2\pi m} \sum_{\alpha}' \frac{\hbar^2}{m} \int_{\varepsilon_\alpha}^{\mu} d\varepsilon \left(\frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon - \varepsilon_\alpha) + \langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle \right), \quad (4.11)$$

da cui

$$= \frac{A}{2\pi} \sum_{\alpha}' (\mu - \varepsilon_\alpha) \left[\left(\mu - \varepsilon_\alpha \right) \frac{m}{\hbar^2} + \langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle \right]. \quad (4.12)$$

Espressione che, a meno della divisione per il fattore A , è quella implementata concretamente nel codice realizzato. L'apice impone di sommare solo su tutti gli stati la cui energia è inferiore al potenziale chimico μ . Per quanto riguarda l'elemento di matrice $\langle \psi_\alpha | k_z^2 | \psi_\alpha \rangle$, da un punto di vista computazionale, è calcolato come prodotto riga per colonna data la matrice cinetica.

4.1.3 Energia di scambio e correlazione

L'altro termine ora da considerare del potenziale efficace è il cosiddetto potenziale di scambio-correlazione indicato col simbolo v_{xc} . Va da sé che senza di esso non è possibile studiare e risolvere l'equazione di KS, la cui determinazione d'altro canto come spiegato nel capitolo 1 è tutto eccetto che banale: l'approssimazione adottata in questo lavoro è probabilmente la più comune e semplice, la cosiddetta approssimazione di densità locale. Ribadiamo come l'idea alla base dell'LDA è che l'energia di scambio-correlazione di un sistema non uniforme possiamo ottenerla applicando i risultati per

un gas di elettroni omogeneo a porzioni infinitesimali del gas di elettroni disomogeneo. Per maggiori dettagli si vadano a guardare testi tipo [3]. Effettuando la derivata funzionale ripetiamo come tale potenziale è ricavabile tramite l'equazione ϵ_{xc} con la formula:

$$v_{xc}(\mathbf{x}) = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{x})) + n(\mathbf{x}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(n(\mathbf{x}))}{\partial n} \quad (4.13)$$

dove l'energia di scambio-correlazione per particella ϵ_{xc} è data da:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c . \quad (4.14)$$

In questo elaborato si è fatto utilizzo della parametrizzazione di Perdew-Zunger [2]. Riportiamo l'espressione per ϵ_{xc} .

$$\epsilon_{xc}(z) = \begin{cases} -\frac{A_{LDA}}{r_s} - \frac{B_{LDA}}{(1 + C_{LDA}r_s^{\frac{1}{2}} + D_{LDA}r_s)} & r_s \geq 1 \\ -\frac{A_{LDA}}{r_s} - E_{LDA} + F_{LDA} \log r_s - G_{LDA}r_s + H_{LDA}r_s \log r_s & r_s \leq 1 \end{cases} \quad (4.15)$$

dove $A_{LDA} = 0.4582E_{Ha}$, $B_{LDA} = 0.1423E_{Ha}$, $C_{LDA} = 1.0529$, $D_{LDA} = 0.3334$, $E_{LDA} = 0.0475E_{Ha}$, $F_{LDA} = 0.0311E_{Ha}$, $G_{LDA} = 0.0116E_{Ha}$ e $H_{LDA} = 0.0020E_{Ha}$. Specifichiamo il parametro adimensionale r_s tale che $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{x})(a_0)^3}\right)^{1/3}$ dove a_0 è il raggio di Bohr. Utilizzando poi l'equazione (1.92) troviamo:

$$v_{xc}(z) = \left(1 - \frac{r_s}{3} \frac{d}{dr_s}\right) \epsilon_{xc}(r_s) , \quad (4.16)$$

cioè

$$v_{xc}(z) = \begin{cases} -\frac{4}{3} \frac{A_{LDA}}{r_s} + B_{LDA} \frac{(1 + \frac{7}{6}C_{LDA}r_s^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3}D_{LDA}r_s)}{(1 + C_{LDA}r_s^{\frac{1}{2}} + D_{LDA}r_s)^2} & r_s \geq 1 \\ -\frac{4}{3} \frac{A_{LDA}}{r_s} + F_{LDA} \log r_s (E_{LDA} - \frac{1}{3}F_{LDA}) + \frac{2}{3}H_{LDA}r_s \log r_s + \frac{1}{3}(2G_{LDA} - H_{LDA})r_s & r_s \leq 1 \end{cases} \quad (4.17)$$

4.1.4 Energia totale

Riassumiamo a questo punto i risultati ottenuti e scriviamo l'espressione finale della energia totale normalizzata rispetto alla area A della sezione trasversale. La quantità

studiata e riportata nei risultati.

$$\begin{aligned} \frac{E_{KS}}{A} = & \frac{1}{2\pi} \sum'_{\alpha} (\mu - \varepsilon_{\alpha}) [(\mu - \varepsilon_{\alpha}) \frac{m}{\hbar^2} + \langle \psi_{\alpha} | k_z^2 | \psi_{\alpha} \rangle] \\ & - \pi e^2 \int_0^L (n(z) - \bar{n}) dz \int_0^L (n(z') - \bar{n}) |z - z'| dz' \\ & + \int_0^L dz v_{\text{ext}}^z(z) n(z) + \int_0^L dz \epsilon_{xc}(z) n(z) . \end{aligned} \quad (4.19)$$

Per calcolarsi tutte queste componenti dell'energia occorre valutare l'espressione per la densità e ancor prima una equazione per l'energia di Fermi in modo tale da effettuare un conteggio corretto degli stati occupati. Andiamo quindi a discutere questi problemi partendo col calcolo di μ .

4.1.5 Energia di Fermi

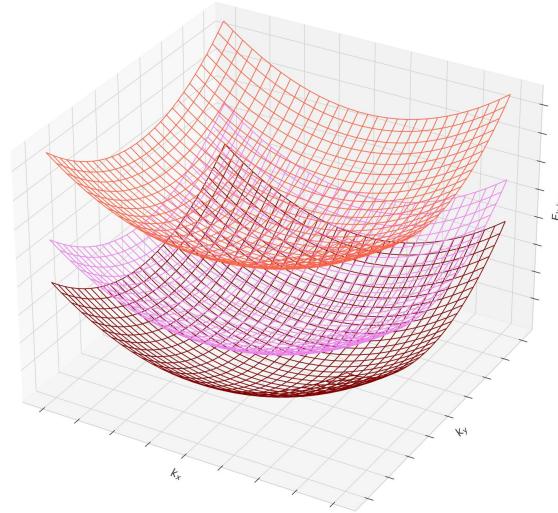


Figura 4.1: Le prime 3 bande di energia del gas elettronico in "discesa"

Per sistemi di gas di elettroni liberi in 2 dimensioni e confinati in una terza avremo il set di autovalori seguente:

$$\varepsilon_{k_x, k_y, \alpha} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_\alpha \quad (4.20)$$

i quali vanno a costituire una famiglia di paraboloidi come qualitativamente è rappresentato in figura 4.1. Nell'immagine 4.2 ne sono riportate le curve di livello per un particolare valore del codominio. Gli insiemi di livello non sono altro che circonferenze l'una inscritta dentro l'altra: fissato un particolare valore di (4.20), avremo che i livelli ad energia maggiore saranno rappresentati da circonferenze di dimensioni minori. In virtù di questa legge di dispersione possiamo scrivere la densità degli stati per unità di volume come:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{V} \sum'_{\mathbf{k}\alpha} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon_\alpha\right). \quad (4.21)$$

Sostituendo in questa espressione la sommatoria con un integrale moltiplicato per un opportuno coefficiente di conversione otteniamo:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^2 L} \sum'_{\alpha} \int_{\mathcal{C}(\alpha)} d^2 k \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon_\alpha\right) \quad (4.22)$$

$$= \frac{1}{\pi L} \sum'_{\alpha} \int_0^\infty dk k \frac{\delta(k - \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon - \varepsilon_\alpha)})}{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon - \varepsilon_\alpha)}} \quad (4.23)$$

Semplificando giungiamo a:

$$g(\varepsilon) = \frac{m}{\pi L \hbar^2} \sum'_{\alpha} \theta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha) \quad (4.24)$$

Data la DOS possiamo finalmente ricavare il numero di particelle e di conseguenza la σ in funzione della energia di Fermi. Ponendo:

$$N = V \int_0^\mu d\varepsilon g(\varepsilon) = \frac{mV}{\pi L \hbar^2} \sum'_{\alpha} (\mu - \varepsilon_\alpha) \quad (4.25)$$

da cui rapidamente:

$$\sigma = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sum'_{\alpha} (\mu - \varepsilon_\alpha) \quad (4.26)$$

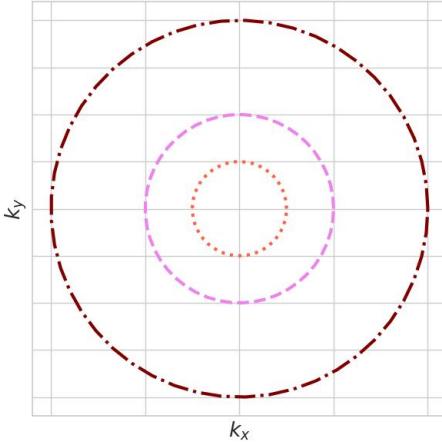


Figura 4.2: Cerchi di livello delle bande per il gas elettronico in "discesa"

Nel concreto, tale espressione è fondamentale in quanto permette, data la densità σ in input, di calcolare l'energia di Fermi corrispondente del gas elettronico in "discesa": una possibilità è applicare il metodo di bisezione alla funzione $f_\sigma(\mu) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \sum'_\alpha (\mu - \varepsilon_\alpha) - \sigma$. Così facendo abbiamo modo infatti di determinare quali stati quantistici vengono occupati e di conseguenza di calcolare la densità e altre quantità come l'energia cinetica. Il calcolo della densità è argomento di discussione proprio della prossima sezione.

4.1.6 Densità elettronica

Una volta ottenute le funzioni d'onda risolvendo l'equazione (4.3), possiamo andare a calcolare la densità elettronica. Per farlo dobbiamo recuperare la definizione per stati anti-simmetrizzati (1.73), in questo caso abbiamo:

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} |u_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda}(\mathbf{x})|^2 \theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}\alpha}) \quad (4.27)$$

la quale equazione, se esplicitiamo la definizione di funzione d'onda (4.5) del gas elettronico in "discesa", diventa:

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \lambda} \frac{1}{A} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_\perp} \psi_\alpha^*(z) \chi_\lambda^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_\perp} \psi_\alpha(z) \chi_\lambda \theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}\alpha}) \quad (4.28)$$

$$n(z) = 2 \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{1}{A} |\psi_\alpha(z)|^2 \theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}\alpha}) \quad (4.29)$$

dove abbiamo sommato sulle componenti di spin. Ricordiamo inoltre che $A = l * l$. Se a questo punto sostituiamo come di consueto la sommatoria su \mathbf{k} in una integrazione, otteniamo:

$$n(z) = 2 \sum'_{\alpha} \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 \int_{\mathcal{C}(\alpha)} d^2 k \frac{|\psi_\alpha(z)|^2}{A} \quad (4.30)$$

$$n(z) = 2 \sum'_{\alpha} \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{k_{\max}(\alpha)} dk k \frac{|\psi_\alpha(z)|^2}{A} \quad (4.31)$$

dove abbiamo $k_{\max}^2(\alpha) = 2m(\mu - \varepsilon_\alpha)/\hbar^2$. Eseguendo infine l'integrazione su k e su θ si dimostra facilmente che vale la relazione finale:

$$n(z) = \left(\frac{m}{\pi\hbar^2} \right) \sum'_{\alpha} (\mu - \varepsilon_\alpha) |\psi_\alpha(z)|^2 . \quad (4.32)$$

Notiamo che la densità elettronica è una funzione solo della coordinata z e non dipende dalle coordinate x e y . Inoltre l'apice anche in questo indica di dover sommare solo su tutti gli autovalori al di sotto della energia di Fermi.

4.1.7 Espressione alternativa della energia totale

In conclusione, prima di passare alla implementazione computazionale del modello, sebbene poi non sia stata utilizzata, notiamo che è sempre possibile ricorrere all'espressione alternativa dell'energia data da (1.90). Per utilizzarla è necessario calcolarsi

la somma sugli autovalori, in breve riportiamo i passaggi fondamentali:

$$\sum_{\alpha \mathbf{k} \lambda} \varepsilon_{\alpha \mathbf{k} \lambda} \theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k} \alpha}) = 2 \sum_{\alpha \mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_{\alpha} \right) \theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k} \alpha}) = \quad (4.33)$$

$$= 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 \sum'_{\alpha} \int_{\mathcal{C}(\alpha)} d^2 k \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_{\alpha} \right) \quad (4.34)$$

$$= \frac{A}{\pi} \sum'_{\alpha} \int_0^{k_{\max}(\alpha)} dk k \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_{\alpha} \right) = \quad (4.35)$$

$$= \frac{Am}{\hbar^2 \pi} \sum'_{\alpha} \int_{\varepsilon_{\alpha}}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon = \quad (4.36)$$

$$= \frac{Am}{2\hbar^2 \pi} \sum'_{\alpha} (\mu^2 - \varepsilon_{\alpha}^2) . \quad (4.37)$$

4.2 Implementazione computazionale

Definito il problema e ricavate tutte quante le formule necessarie possiamo iniziare la vera e propria implementazione della teoria del funzionale densità nello schema di KS. Analogamente a TF poniamo la lunghezza dell'intervallo $L = 20a_0$, ove, ribadiamo, lavoriamo in unità naturali e le distanze sono misurate in unità di raggio atomico di Bohr a_0 . Il procedimento adoperato anche qui è di tipo auto-consistente: supposta una densità iniziale ragionevole, la sfruttiamo per calcolare l'Hamiltoniana KS, la diagonalizziamo e ricaviamo la nuova densità considerando esclusivamente gli stati al di sotto della energia di Fermi. Pertanto occorre determinarla. Per farlo abbiamo sfruttato la relazione (4.26) e l'abbiamo implementata tramite un semplice algoritmo di bisezione. In pratica, posti come estremi di ricerca del potenziale chimico il primo e ultimo autovalore ottenuti dalla diagonalizzazione, abbiamo diviso l'intervallo fino al superamento di una certa tolleranza di errore. A questo punto, nota la densità, per impedire al programma di bloccarsi e condurre ad un alternarsi di soluzioni, abbiamo implementato la tecnica del mixing, cioè la relazione $(1 - \alpha_{\text{mix}})n_{\text{Old}} + \alpha_{\text{mix}}n_{\text{New}}$. Data la densità possiamo calcolare pertanto l'energia totale tramite la equazione (4.1). Per valutare l'errore e stabilire se abbiamo o meno raggiunto la convergenza entro

una certa tolleranza fissata a priori sono infine possibili anche qui diversi approcci: confrontare la somma in quadratura delle densità tra due cicli successivi; raffrontare la nuova e vecchia energia; oppure paragonare i risultati dati dalle due formule (1.90) e (1.57) all'interno dello stesso ciclo. Nella fattispecie abbiamo utilizzato la prima opzione. In sintesi, uno schema del procedimento impiegato è sistematizzato nell'immagine 4.3. Andiamo a particolareggiare meglio la struttura del programma realizzato, il quale è stato scritto nel linguaggio di programmazione C++ senza l'aiuto di particolari librerie esterne ad eccezion fatta della libreria LAPACK necessaria per la diagonalizzazione numerica della matrice di KS. Esplicitiamo inoltre i parametri del problema utilizzati.

1. Si fissa un certo campionamento dell'intervallo $L = 20a_0$. Considerata la forma del potenziale, senza ulteriori complicazioni, abbiamo preso un partizionamento lineare. Nello specifico $N_{\text{mesh}} = 200$ inclusi gli estremi.
2. Si suppone una densità iniziale di prova: in questo elaborato abbiamo preso $n_{\text{Old}} = \bar{n}$.
3. Si costruisce v_{eff} dato dall'equazione (4.4) da inserire nella equazione di KS (4.3). L'energia cinetica, invece, in quanto costante durante la simulazione, è calcolata all'inizio del programma. La dimensione di tali matrici è posta uguale a $N_{\text{mesh}} - 2$. I punti estremi sono sfruttati proprio per poter implementare la seguente formula della energia cinetica:

$$\frac{d^2\psi_\alpha}{dz^2} = C_{\mu,\mu-1}\psi_\alpha(\mu-1) + C_{\mu,\mu}\psi_\alpha(\mu) + C_{\mu,\mu+1}\psi_\alpha(\mu+1). \quad (4.38)$$

In particolare, i coefficienti $C_{\mu,\mu-1}$, $C_{\mu,\mu}$ e $C_{\mu,\mu+1}$ costituiscono una matrice tridiagonale con

$$C_{\mu,\mu-1} = \frac{2}{(z_\mu - z_{\mu-1})(z_{\mu+1} - z_{\mu-1})} \quad (4.39)$$

$$C_{\mu,\mu} = -\frac{2}{(z_{\mu+1} - z_\mu)(z_\mu - z_{\mu-1})} \quad (4.40)$$

$$C_{\mu,\mu+1} = \frac{2}{(z_{\mu+1} - z_\mu)(z_{\mu+1} - z_{\mu-1})} \quad (4.41)$$

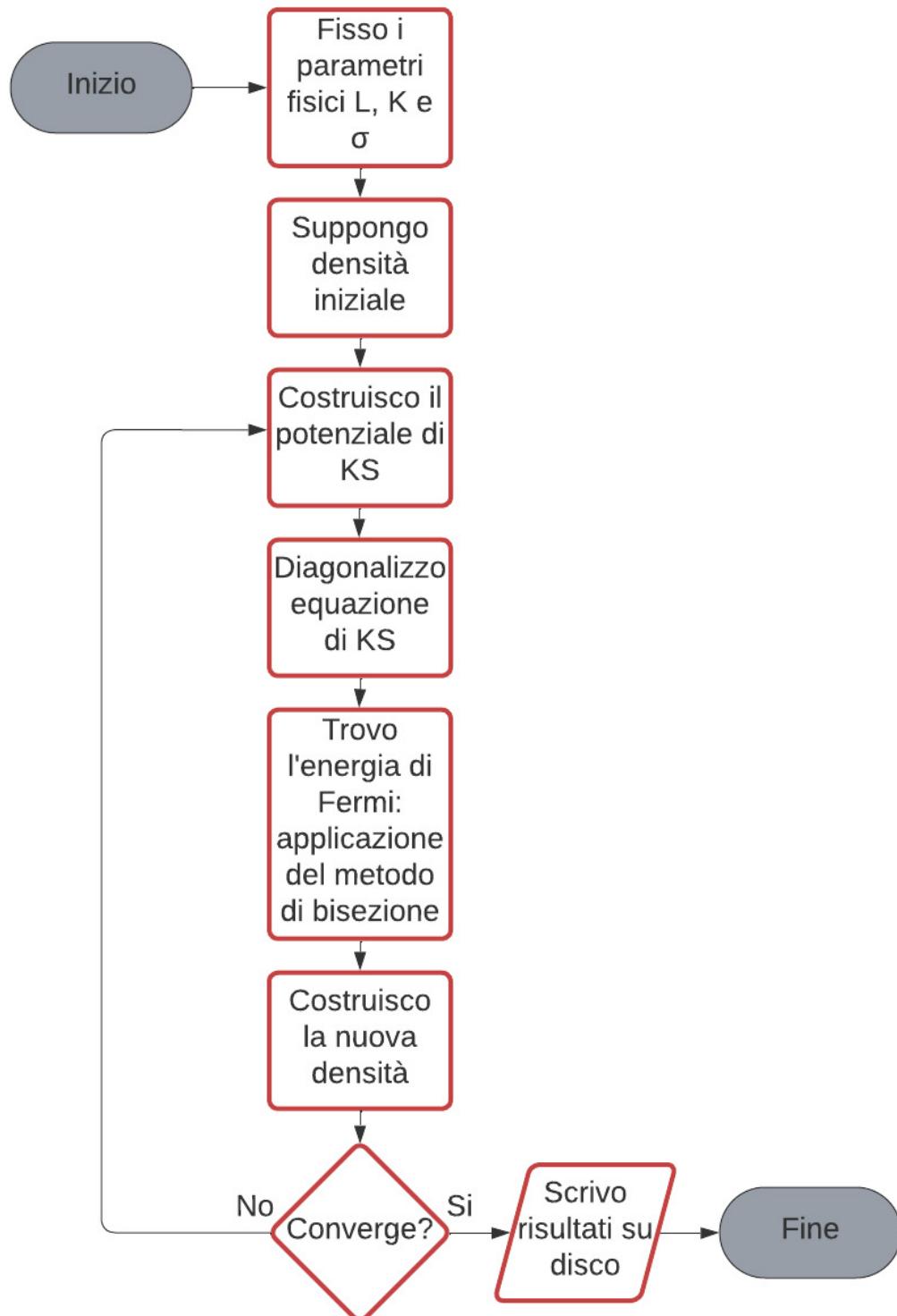


Figura 4.3: Diagramma di flusso dell'algoritmo di KS per lo studio del gas elettronico in "discesa"

dove $\mu = 1, \dots, N_{\text{mesh}} - 1$. Inoltre abbiamo considerato le condizioni al contorno $z_0 = 0$ e $z = L$. Per una mesh lineare la situazione è particolarmente semplice in quanto tale matrice è reale e simmetrica.

4. Si diagonalizza tale Hamiltoniana e per farlo abbiamo usato la libreria LAPACK.
5. Dato tale set di autovalori e autovettori, come spiegato testé, si determina la energia di Fermi in modo tale da selezionare i livelli riempiti: per farlo abbiamo sfruttato un algoritmo di bisezione applicato alla funzione (4.26). Abbiamo assunto una tolleranza uguale a $10^{-5} E_{\text{Ha}}$ confrontata con un errore calcolato come l'ampiezza dell'intervallo $[\mu_{\text{inf}}, \mu_{\text{sup}}]$ in cui è presente lo zero della funzione considerata.
6. Si valuta a questo punto la densità per poi andare ad applicare il mixing tramite $(1 - \alpha_{\text{mix}})n_{\text{Old}} + \alpha_{\text{mix}}n_{\text{New}}$ e nello specifico, per evitare ogni forma di problema di convergenza sia a basse sia ad alte densità nel range considerato, abbiamo usato in genere $\alpha_{\text{mix}} = 10^{-3}$. Un valore piuttosto piccolo, ma tale da mantenere l'algoritmo da un punto di vista temporale ancora abbastanza efficiente nel raggiungimento della convergenza per tutte le densità: nello specifico è stato necessario per valori elevati. A basse densità notiamo invece che funzionano valori di α_{mix} maggiori. Tipicamente abbiamo usato $\alpha_{\text{mix}} = 0.1$. Al di sopra di questa soglia il rischio che il programma si blocchi è abbastanza elevato pure per valori particolarmente bassi di densità superficiale.
7. Si determina infine l'errore, per definire il quale abbiamo sfruttato la differenza in quadratura della nuova e vecchia stima della densità; più precisamente: $err = \int_0^L dz(n_{\text{New}}(z) - n_{\text{Old}}(z))^2$. Come tolleranza abbiamo utilizzato $10^{-8}a_0^{-5}$.
8. Si ripete il ciclo fino al raggiungimento della convergenza per poi andare a valutare l'energia totale.

Per studiare il modello e farne emergere la fisica sottostante abbiamo analizzato diverse quantità: la variazione della densità superficiale al cambiare della forza esterna a parità di densità media σ ; la densità a diverse valori di densità media per forza K

costante; il set di auto-funzioni per particolari valori di σ e K ; autovalori in funzione di σ per un determinato K ; oppure anche il numero di sotto-bande in cui è presente almeno un elettrone in funzione sempre della densità e altre quantità affini. Infine abbiamo valutato l'energia totale e le varie componenti che la costituiscono in funzione di σ .

KS		
Parametri	Unità Atomiche	SI
N_{mesh}	200	200
$\epsilon_{\text{bisezione}}$	$10^{-5} E_{\text{Ha}}$	$4.4 \cdot 10^{-23} \text{ J}$
$\epsilon_{\text{auto-consistenza}}$	$10^{-8} a_0^{-5}$	0.024 nm^{-5}
σ	$10^{-2} - 1.5 a_0^{-2}$	$4-536 \text{ nm}^{-2}$
K	$0.1 - 1 E_{\text{Ha}}/a_0$	$8-82 \text{ nN}$
L	$20a_0$	1.1 nm
α_{mix}	10^{-3}	10^{-3}

Tabella 4.1: Parametri simulazione KS

4.3 Risultati

4.3.1 Densità a fissato K

Andiamo a mostrare i risultati della simulazione considerando $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$ per diversi valori di σ . Come auspicabile e prevedibile, grazie all'immagine 4.4, possiamo osservare che gli elettroni, in virtù della presenza della forza esterna, vanno ad accumularsi in prossimità dell'origine similmente a quanto è emerso pure nell'applicazione del metodo di TF. La differenza è che ora la densità elettronica si annulla in modo regolare agli estremi compatibilmente con le condizioni al contorno non mostrando alcuna discontinuità. In particolare, la principale differenza che possiamo evidenziare nel confronto con la figura 3.4 è nella descrizione delle superfici, la cui presenza, per quanto precedentemente osservato, determina piccole oscillazioni che si propagano nella regione centrale. Notiamo in aggiunta che al crescere della densità vengono a riempirsi sempre più bande: per i valori considerati abbiamo che per densità superficiali particolarmente basse come $\sigma = 0.01a_0^{-2}$ è riempita solo la prima banda, per $\sigma = 0.1a_0^{-2}$ ne sono occupate un totale di due, per $\sigma = 0.3a_0^{-2}$ abbiamo invece già 5 livelli riempiti ed infine per $\sigma = 0.8a_0^{-2}$ abbiamo che la densità è costruita a partire da elettroni presenti su sette livelli energetici ognuno dei quali pesato in maniera differente secondo (4.32).

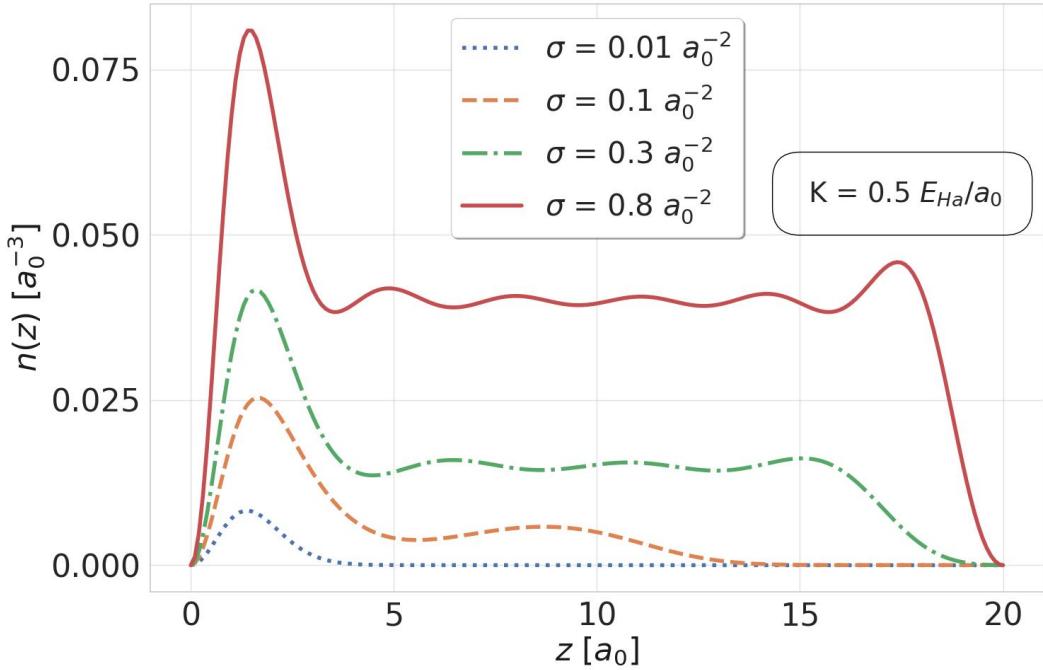


Figura 4.4: Distribuzione spaziale della densità elettronica per alcuni valori della densità superficiale σ per fissato $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ in un calcolo DFT-LDA

4.3.2 Densità a fissato σ

Consideriamo ora l'andamento delle densità per valori della forza crescenti a fissato σ . I risultati sono riportati nella figura 4.5. Come intuitivamente ci si aspetta, tanto più la forza è intensa, tanto è maggiore l'ammassamento di elettroni e quindi il confinamento nell'intorno dell'origine. Per forze di media intensità come $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$, assunto un valore di pari a $\sigma = 0.1 a_0^{-2}$, abbiamo che gli elettroni vanno a disporsi su due livelli energetici il che determina la formazione di una coda che tende a propagarsi lungo l'intervallo L . Viceversa, al crescere della forza a $K = 1 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ e $K = 1.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$, il calcolo mostra che tutti gli elettroni sono collocati sulla prima banda. La ragione è che al crescere del campo esterno i vari livelli energetici si allontanano e di conseguenza gli elettroni tenderanno ad occuparne un numero minore: visivamente possiamo figurarcelo come l'originarsi di un maggiore distanziamento tra i vari paraboloidi presentati

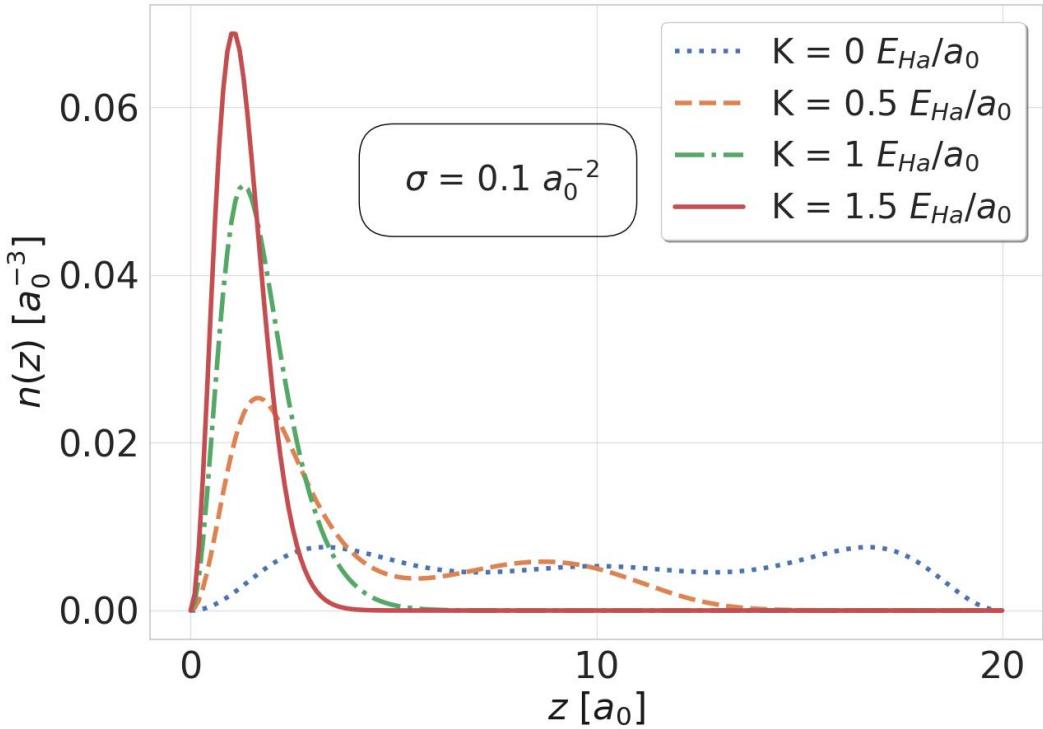


Figura 4.5: Distribuzione spaziale della densità elettronica per alcuni valori di K per fissata $\sigma = 0.1 a_0^{-2}$ in un calcolo DFT-LDA

nell’immagine 4.1. La situazione diametralmente opposta si verifica naturalmente in assenza di campo esterno K , dove si osserva che, coerentemente col discorso appena fatto, aumenta il numero di bande occupate per un totale precisamente di tre livelli in cui è presente almeno un elettrone. In particolare, possiamo già evidenziare, sebbene tratteggeremo più dettagliatamente questo discorso nella sezione apposita, che, come intuitivamente potevamo prevedere, la repulsione elettrostatica, sebbene schermata dal background di cariche positive, porta leggermente ad allontanare gli elettroni che, al crescere della densità superficiale, tendono a spostarsi verso gli estremi formando regioni ad l’alta concentrazione, mantenendo, però, allo stesso tempo, una densità sì inferiore ma non nulla anche nella regione centrale.

4.3.3 Livelli energetici

Riportiamo ora rapidamente pure l'andamento dei livelli energetici al variare di σ a fissato K . L'andamento per $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$ è presentato nell'immagine 4.6 dove sono tracciati per chiarezza solo i primi tre autovalori e il potenziale chimico. Da questo grafico possiamo fare alcune considerazioni. In primo luogo sicuramente che all'a-

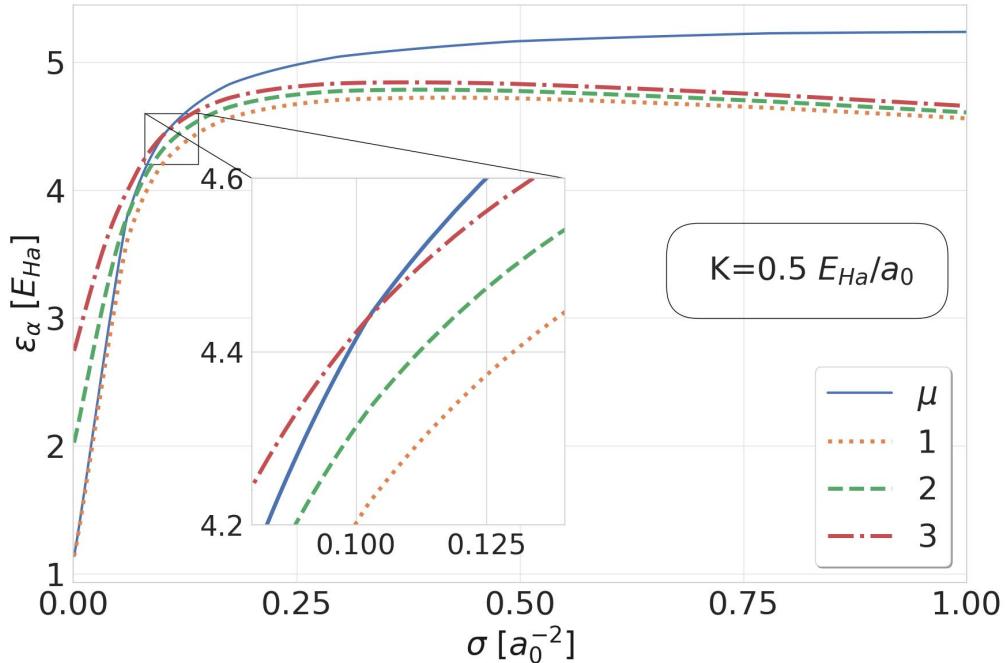


Figura 4.6: Energia di Fermi e primi tre livelli energetici in un calcolo DFT-LDA al variare di σ per fissato valore di $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$

mentare della densità superficiale l'energia di Fermi tende ad avere un andamento monotonamente crescente e va ad intersecare un numero sempre maggiore di livelli, questo significa che un numero sempre maggiore di questi verrà ad essere occupato: un comportamento prevedibile e in realtà già sottolineato, cioè che naturalmente al crescere del numero di elettroni aumenterà pure il numero di bande riempite. Dall'altra parte, se l'energia di Fermi tende a crescere, al contrario i livelli di energia tendono invece, dopo una rapida crescita iniziale, a decrescere: questa decrescita è ascrivibile al termine negativo di scambio e correlazione presente nella equazione di

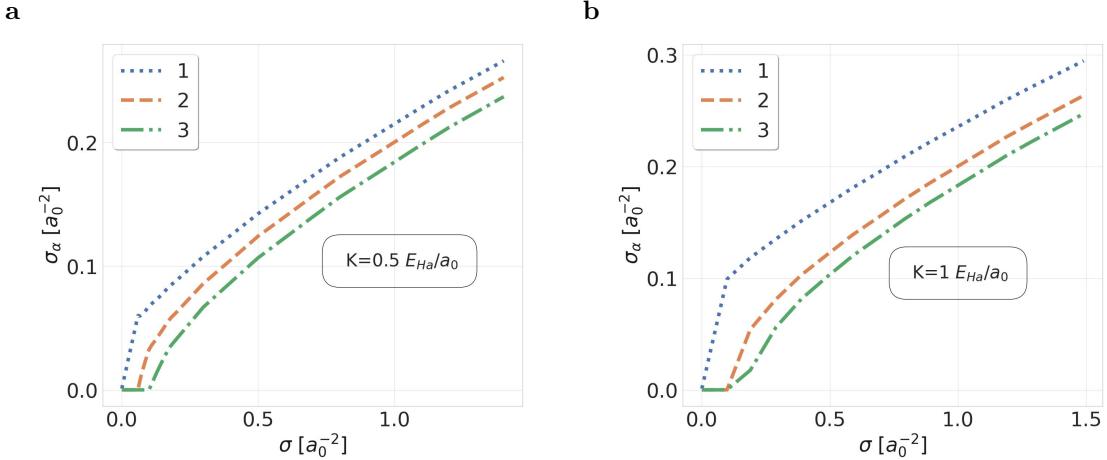


Figura 4.7: Contributo delle prime tre sotto-bande al variare della densità superficiale degli elettroni σ in un calcolo DFT-LDA a fissato K . Nella sotto-figura 4.7a $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$. Viceversa nella sotto-figura 4.7b $K = 1 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$

KS e al contributo del termine Coulombiano. Osserviamo infine che al crescere di σ i vari livelli di energia tendono ad ammassarsi e diventare sempre più ravvicinati: tale concentrazione in particolare ha effetti significativi per quanto riguarda la convergenza del ciclo auto-consistente, il quale, per densità superficiali elevate, mostra una maggiore tendenza a bloccarsi e oscillare in un range di valori. Per risolvere questo problema generalmente basta applicare la succitata tecnica del mixing al costo però di rallentare il raggiungimento dell'auto-consistenza: concretamente per bassi valori di σ è sufficiente considerare $\alpha_{\text{mix}} \approx 0.1$ e per alti valori $\alpha_{\text{mix}} \approx 0.001 - 0.01$. Un'alternativa percorribile altrimenti è quella di partire, considerando alte densità, da un piccolo valore di α_{mix} per poi aumentarlo in modo tale da velocizzare la convergenza e accrescere la efficienza algoritmica del programma.

4.3.4 Sotto-bande

Una ulteriore informazione che può essere interessante andare a studiare è il numero di livelli riempiti in funzione di σ , cioè il numero di bande che contengono almeno un elettrone. Questo studio è rappresentato nella figura 4.8 dove sull'ordinata è raffigurato il numero dell'ultimo paraboloide che contiene almeno un elettrone, da qui

l'andamento a scalino presente. In parallelo a ciò maggiori informazioni utili probabilmente possiamo ottenerle considerando l'immagine 4.9, dove invece studiamo il numero di particelle per unità di area contenute in ogni banda per fissati parametri di input. Nello specifico abbiamo considerato la coppia di valori $\sigma = 0.8a_0^{-2}$ e

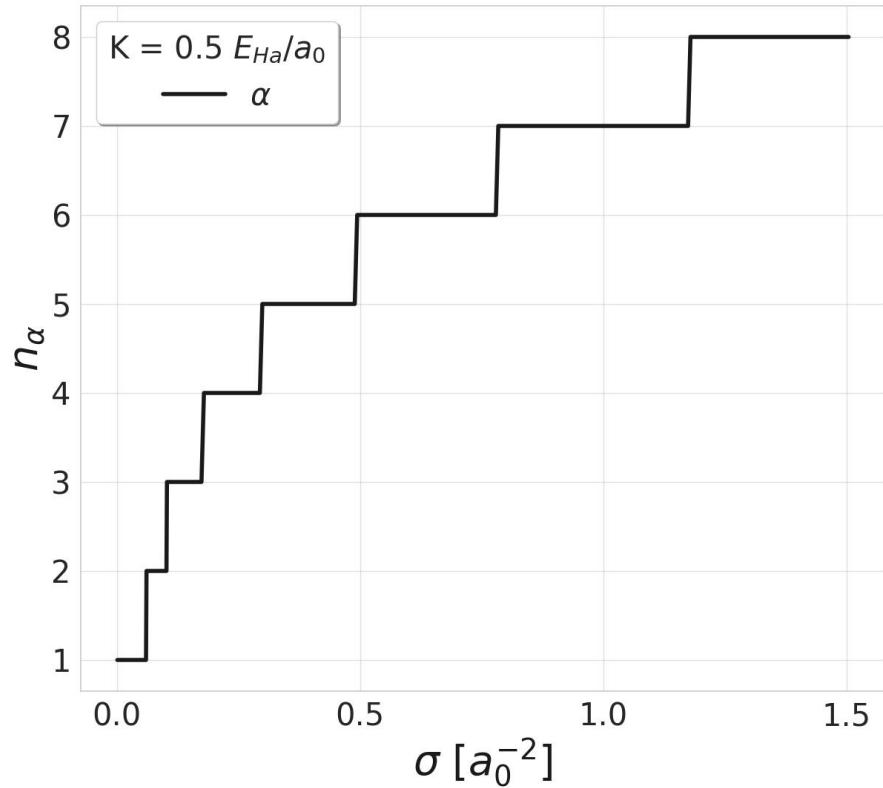


Figura 4.8: Ultima sottobanda a contenere almeno un elettrone in un calcolo DFT-LDA al variare di σ a fissato $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$

$K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ nella figura 4.9a e $\sigma = 0.2a_0^{-2}$ e $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ nella immagine 4.9b. Notiamo che se dal grafico 4.8 per tali valori viene evidenziata l'occupazione di sette e quattro bande, queste immagini mostrano come l'ultima sia estremamente poco riempita tanto da non vedersi nemmeno nella scala considerata. Al di là di queste esemplificazioni, una visione più completa dell'occupazione dei livelli energetici può essere trovata infine guardando l'immagine 4.7 dove sono raffigurati per due differenti

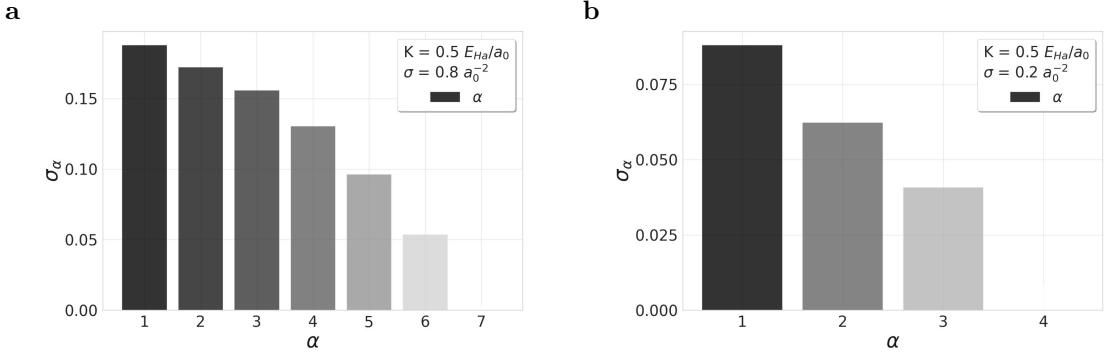


Figura 4.9: Contributo delle sotto-bande a fissati σ e K in un calcolo DFT-LDA. Nella sotto-figura 4.9a $\sigma = 0.8 a_0^{-2}$. Viceversa nella sotto-figura 4.9b $\sigma = 0.2 a_0^{-2}$. In entrambe le immagini $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$

valori della forza $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$, $K = 1 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$ il numero di elettroni per unità di superficie presenti in ciascuna banda al variare della densità superficiale media σ . Anche qui, come osservato precedentemente, possiamo osservare che la forza K provoca un allontanamento dei livelli. Sottolineiamo che i punti angolosi che vengono ad originarsi si formano ogniqualvolta che una nuova banda incomincia ad essere riempita.

4.3.5 Autofunzioni

Può essere utile analizzare anche le autofunzioni di alcuni livelli energetici per particolari valori di K e σ . Consideriamo la coppia di parametri $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$ e $\sigma = 0.2 a_0^{-2}$, una scelta basata sul fatto di non volere appesantire il grafico essendo per questi valori solo quattro le bande di energia che contengono almeno un elettrone come emerge dall'immagine 4.8. Notiamo che, se consideriamo però le effettive occupazioni dei livelli nell'immagine 4.9b, si vede che l'ultima delle bande è debolmente riempita. Ragion per cui nel determinare l'andamento della densità andrà a dare sicuramente solo un piccolo contributo. Analizzando in particolare il comportamento delle autofunzioni osserviamo che queste, come naturale in un campo esterno lineare, ricordano vagamente l'andamento tipico delle funzioni dispari di Airy: la differenza che viene a formarsi è da imputare alla presenza della repulsione elettrone-elettrone e all'interazione col gellio.

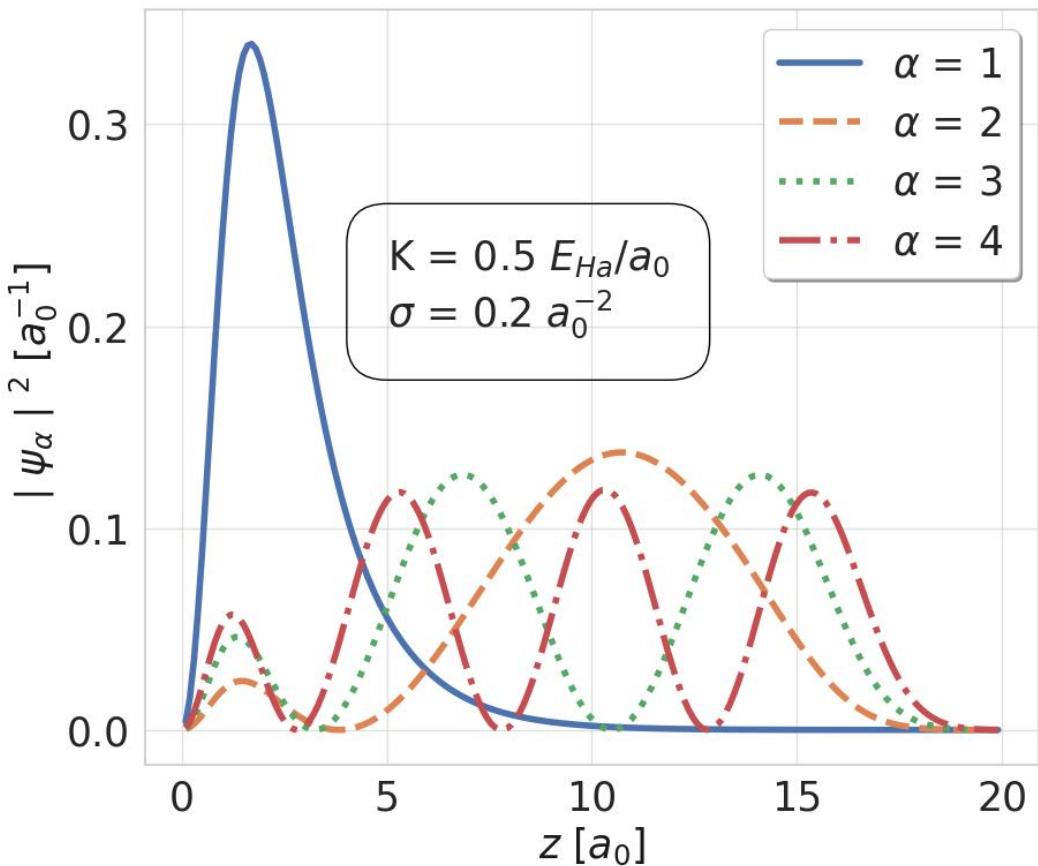


Figura 4.10: Moduli quadri delle prime quattro autofunzioni in un calcolo DFT-LDA a fissati $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ e $\sigma = 0.2 a_0^{-2}$.

4.3.6 Energia

In definitiva prendiamo in considerazione l'energia di GS. Sottolineiamo ancora che ad essere raffigurata nell'immagine 4.11 è l'energia per unità di superficie, l'unica quantità di interesse in quanto la direzione trasversale l'abbiamo assunta infinita. In

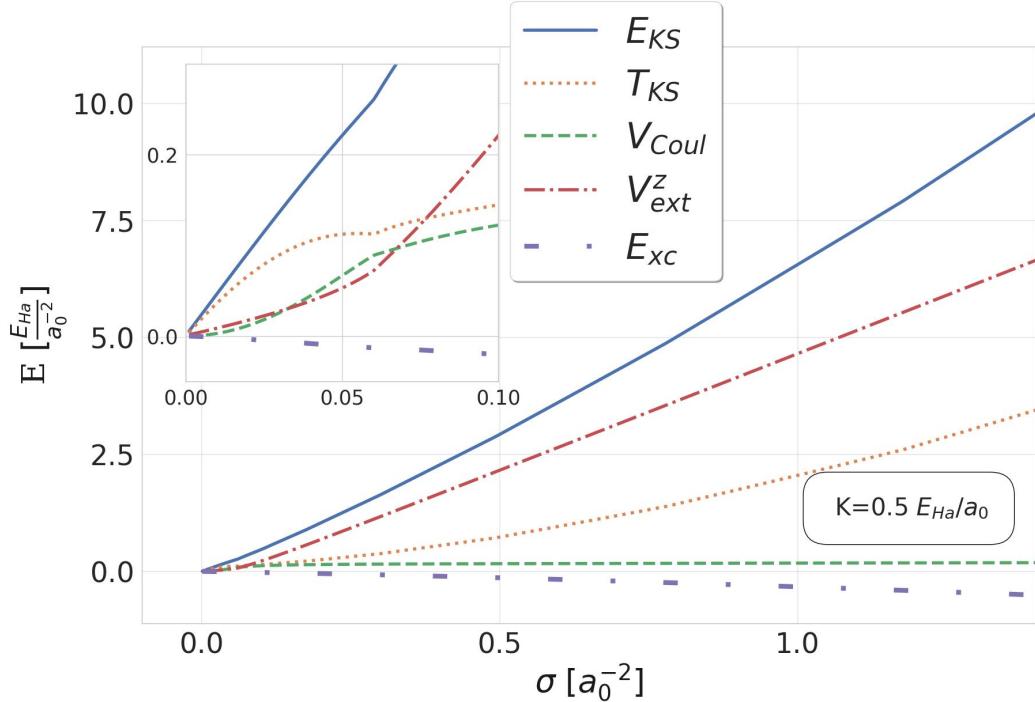


Figura 4.11: Energia totale dello stato fondamentale (curva continua) e i vari contributi alla stessa in funzione di σ per fissato $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$

particolare andiamo a studiarne il comportamento a fissato $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ e al variazione di σ . Come possiamo osservare l'energia cinetica, l'energia esterna lungo z e il cosiddetto termine Coulombiano sono quantità sempre positive e crescenti rispetto al numero di elettroni per unità di superficie, al contrario del termine di scambio e correlazione che come auspicabile assume valori sempre più negativi al crescere della densità. Sottolineiamo inoltre che pure a piccoli valori di σ l'energia cinetica tende a rimanere più alta del termine Coulombiano mostrando per $\sigma \in [0.05, 0.1] a_0^{-2}$ un punto angoloso e crescendo rapidamente: questo è dovuto al fatto che a piccoli σ la

densità è fortemente localizzata, il che determina un forte contributo della energia cinetica. Nell'immagine 4.12 invece è analizzata più in dettaglio l'energia Coulombiana e quanto emerge è che i vari termini che la compongono, se naturalmente trascuriamo la parte divergente in modo tale da avere quantità finite e rappresentabili, sommati danno un contributo finito e limitato.

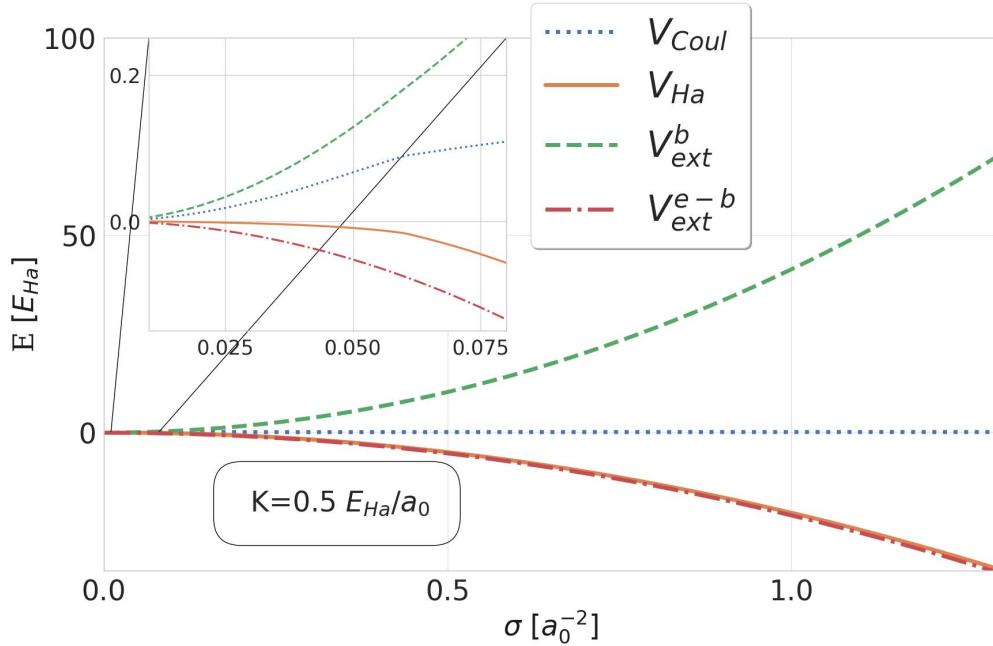


Figura 4.12: Energia Coulombiana dello stato fondamentale (curva continua) e i vari contributi, a meno dei termini divergenti, alla stessa in funzione di σ per fissato $K = 0.5 \frac{E_{H\alpha}}{a_0}$ in un calcolo DFT-LDA.

4.3.7 Il gas elettronico in assenza di forza esterna

In questa sezione andiamo a studiare il comportamento del sistema analizzato per $K = 0 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$, cioè consideriamo un gas di elettroni che rimane sì infinito nella direzione xy e finito nella direzione z , ma con la differenza che adesso non è più presente alcun gradiente esterno aggiuntivo che vada a perturbare il sistema. In particolare,

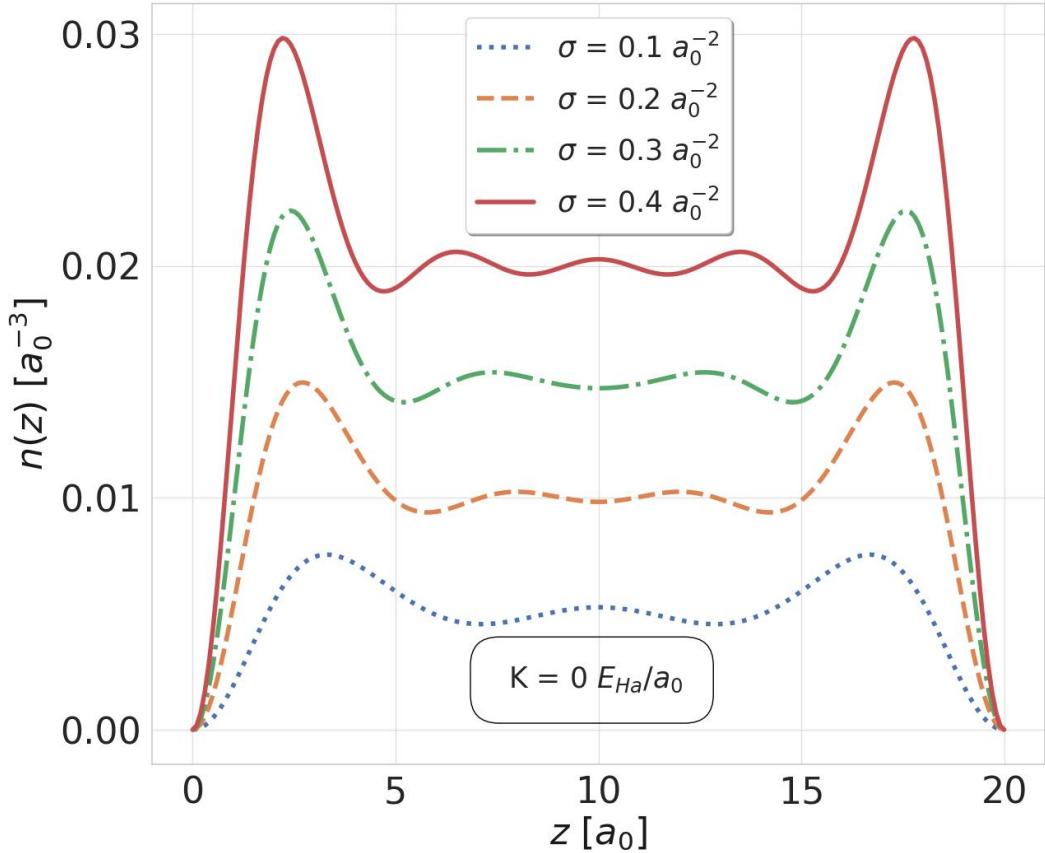


Figura 4.13: Distribuzione spaziale della densità elettronica per alcuni valori della densità superficiale σ per fissato $K = 0 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$ in un calcolo DFT-LDA

prendendo in considerazione l'immagine 4.13, possiamo andare a studiare l'effettivo comportamento del potenziale Coulombiano (3.21) nel determinare la densità di GS

del sistema. Come è chiaro vediamo che tale termine ha come effetto quello di determinare un accumulo marcato di elettroni in prossimità delle superfici con la regione centrale pressoché uniforme ed influenzata dalla presenza di leggere perturbazioni. Al crescere della densità superficiale, per valori pari a $\sigma = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 a_0^{-2}$, abbiamo che la distribuzione spaziale di densità tende a concentrarsi in modo sempre più localizzato a ridosso dei bordi, per poi essere pressoché uniforme nella regione centrale dove va ad assumere valori di densità inferiori ma mai nulli e tendenti anzi ad aumentare. Viceversa, nel limite opposto di basse densità, quanto ci aspettiamo

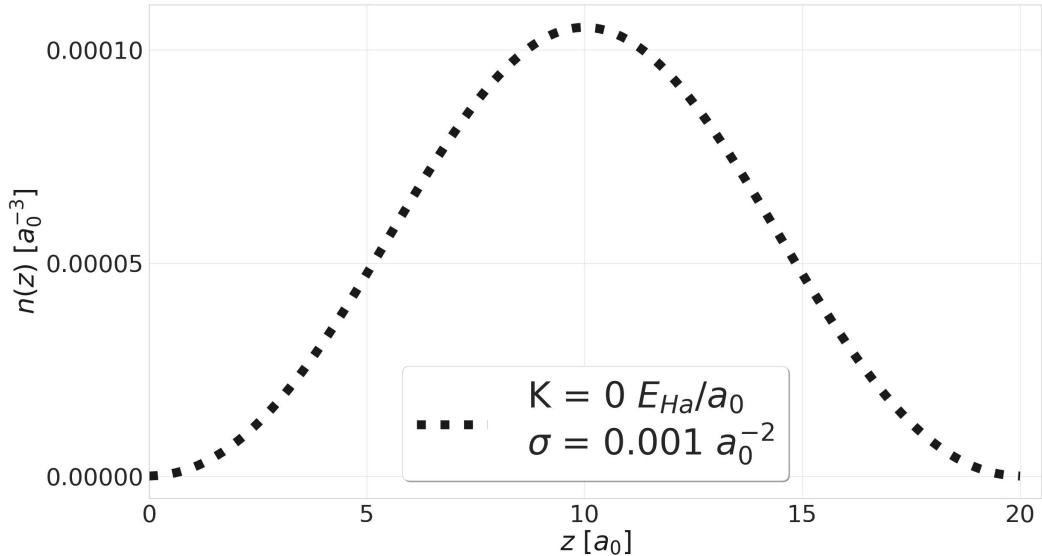


Figura 4.14: Distribuzione spaziale della densità elettronica per un basso valore di densità superficiale ($\sigma = 0.001 a_0^{-2}$) per fissato $K = 0 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ in un calcolo DFT-LDA

è che il sistema si comporti essenzialmente come un sistema di particelle confinate in una regione limitata e dunque complessivamente abbia un andamento a campana come si vede nell'immagine 4.14. Un altro risultato utile ed interessante da riportare è l'andamento del modulo delle autofunzioni della equazione di KS a fissato valore di σ . Nella figura 4.15, per favorire un confronto coi risultati presentati nell'immagine 4.10, è considerato $\sigma = 0.2 a_0^{-2}$. A tal proposito osserviamo come, almeno da un punto di vista qualitativo, il comportamento delle autofunzioni in assenza di campo

esterno è simile a quello che si ottiene per particelle confinate in una scatola. La differenza è da ascrivere alla presenza del background di cariche positive e dalla repulsione elettrone-elettrone che vanno a "sporcare" tali soluzioni similmente a quanto accade nella figura 4.10 con $K \neq 0$, dove le autofunzioni sono tipo funzioni di Airy influenzate anche qui dall'interazione elettrostatica.

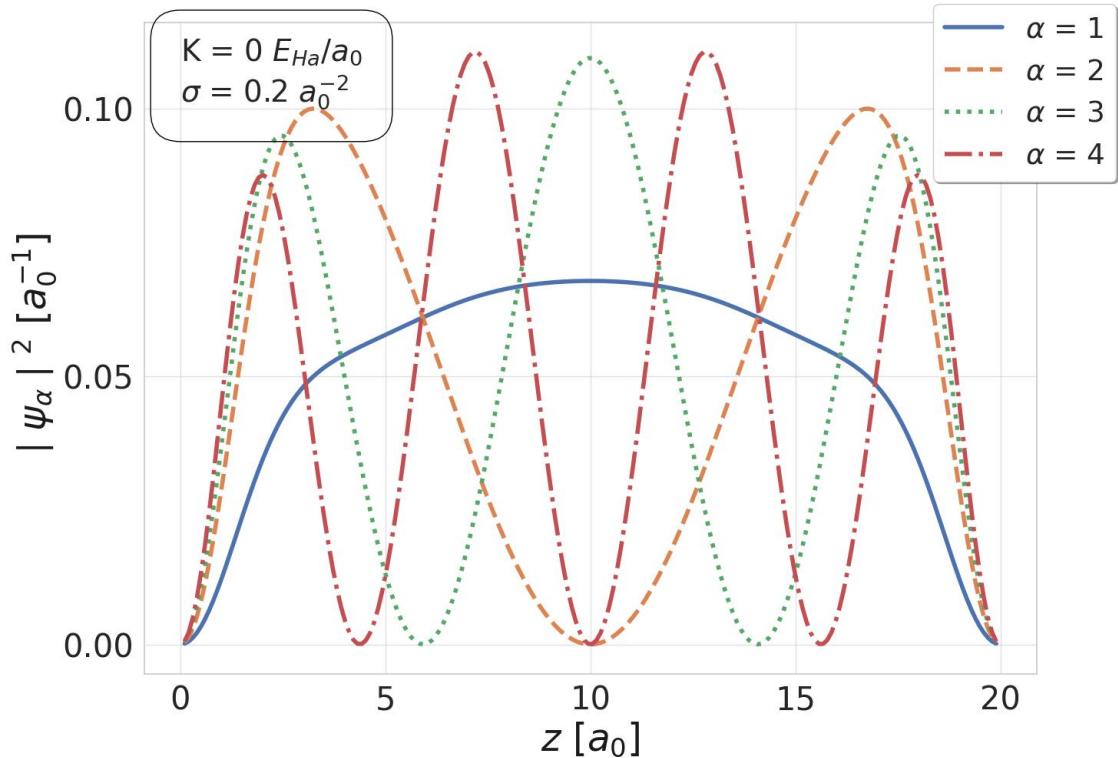


Figura 4.15: Distribuzione spaziale della densità elettronica per alcuni valori della densità superficiale σ per fissato $K = 0 \frac{E_{H\alpha}}{a_0}$ in un calcolo DFT-LDA

Capitolo 5

Discussione e confronto tra i metodi di TF e KS: conclusioni

Andiamo infine a tirare le fila della discussione raffrontando i risultati adottando uno o l'altro schema.

5.1 Densità

Come primo confronto consideriamo un valore di σ abbastanza grande per fissata forza esterna $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$. Sebbene il raccordo sia abbastanza buono, una rapida di-

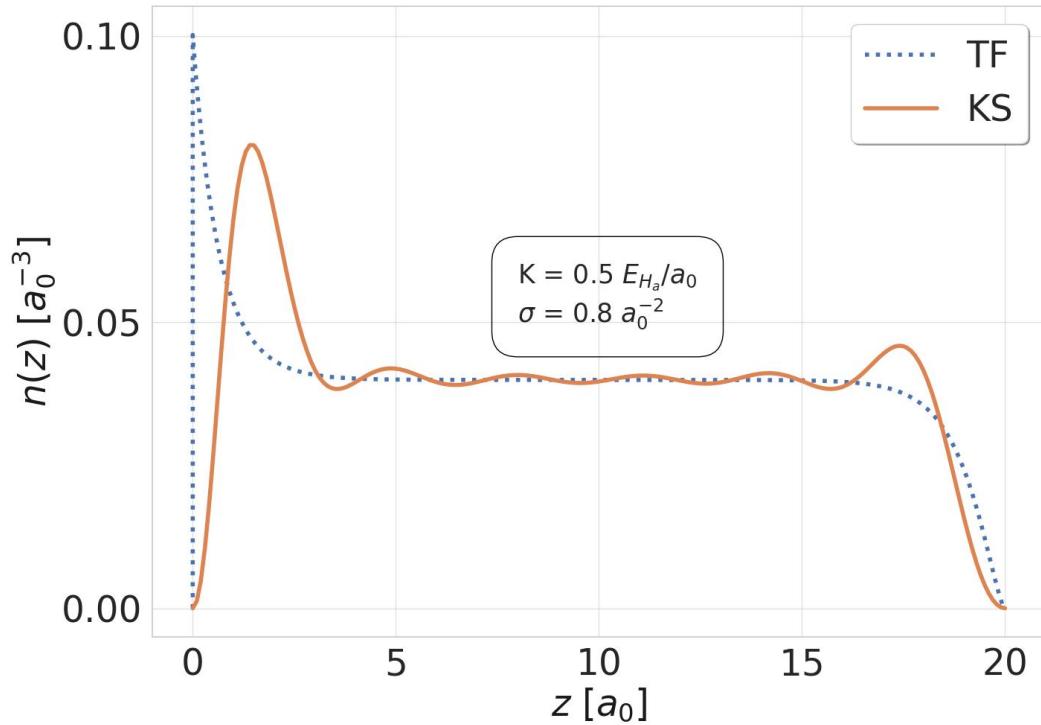


Figura 5.1: Confronto distribuzioni spaziali della densità elettronica in approssimazione di TF e KS a fissati $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$ e $\sigma = 0.8 a_0^{-2}$

samina porta subito ad osservare che la differenza principale ravvisabile sicuramente

si trova a piccoli valori di z , nell'intorno di $1 - 2 a_0$. In questa regione osserviamo che in TF si origina, in virtù della forma della equazione di TF, una discontinuità in $z = 0$ al contrario del metodo di KS dove invece è imposta esplicitamente la condizione al contorno di azzeramento ai bordi e di conseguenza la densità si annulla agli estremi in modo continuo. In generale, la discordanza è tanto maggiore quanto più si è vicini

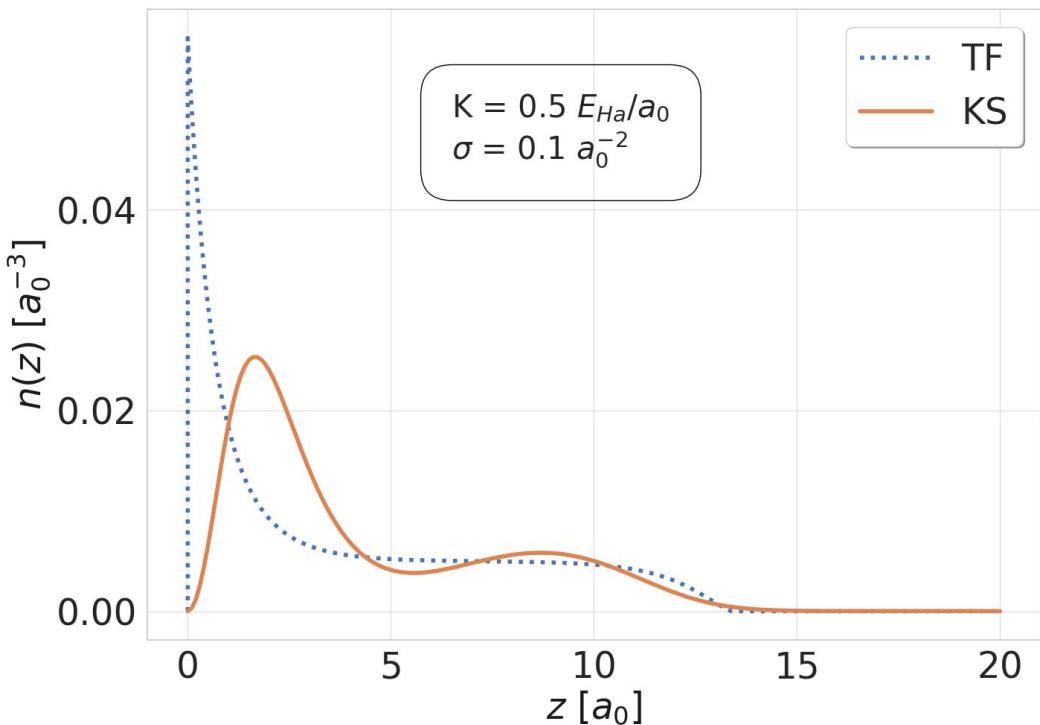


Figura 5.2: Confronto distribuzioni spaziali della densità elettronica in approssimazione di TF e KS a fissati $K = 0.5 \frac{E_{Ha}}{a_0}$ e $\sigma = 0.1 a_0^{-2}$

alle superfici $z = 0$ e $z = L$, al contrario nelle regioni intermedie per densità alte il raccordo risulta essere piuttosto significativo: l'unica distinzione da fare, come già evidenziato, è che KS coglie piccole oscillazioni sempre dovute ad effetti di superficie della densità elettronica che invece in TF è vista essere pressoché uniforme. Se vogliamo questa tendenza da parte di TF a non rilevare variazioni della densità su scale confrontabili col raggio di Bohr a_0 è figlia proprio della difficoltà del metodo

ad andare a studiare sistemi disomogenei. Considerando un valore della densità diverso e in particolare minore, nella figura 5.2 troviamo ancora che la differenza più significativa tra i due metodi si manifesta in prossimità dei bordi. Può essere utile ed interessante in conclusione considerare il confronto della differente descrizione del termine Coulombiano negli schemi di TF e KS, dove la densità di TF è da confrontare con l'immagine 3.5 per avere una descrizione più precisa dell'effettivo comportamento. La discordanza tra le due soluzioni se vogliamo riflette esattamente le considerazioni appena svolte: se da un lato, a meno delle solite leggere perturbazioni, nella parte centrale la descrizione è confrontabile, agli estremi i due approcci differiscono in modo significativo fornendo soluzioni quantitativamente e qualitativamente diverse.

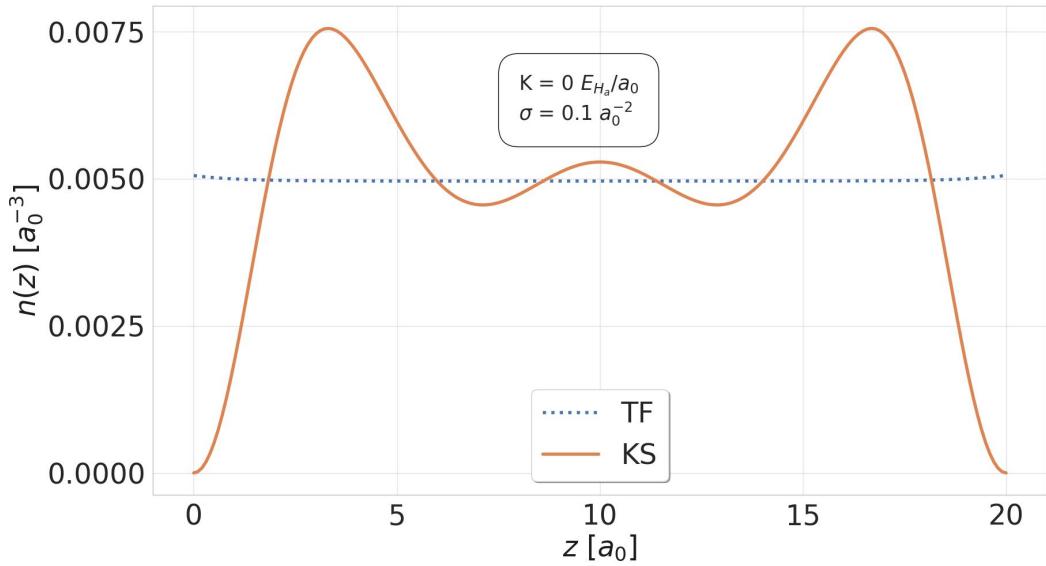


Figura 5.3: Confronto distribuzioni spaziali della densità elettronica in approssimazione di TF e KS a fissati $K = 0.5 \frac{E_{H_a}}{a_0}$ e $\sigma = 0.1 a_0^{-2}$

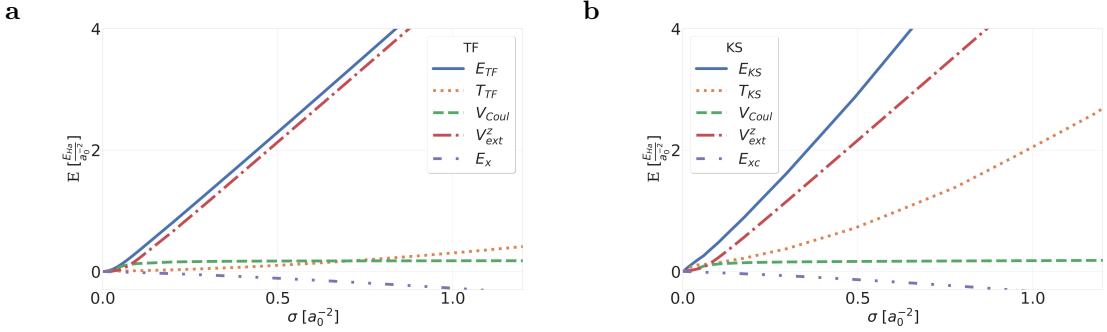


Figura 5.4: Confronto della energia totale di GS (curve continue) e dei vari contributi alla stessa nei due schemi di TF (sotto-figura 5.4a) e KS (sotto-figura 5.4b) al variare di σ per fissato $K = 0.5 \frac{E_{\text{Ha}}}{a_0}$

5.2 Energia

Per concludere recuperiamo l'andamento delle energie di GS nelle due approssimazioni al variare di σ a fissato K dati in 3.6 e 4.11 e, per una maggiore leggibilità, giustapponiamole in 5.4. La principale osservazione che possiamo fare riguarda la differente valutazione della energia cinetica data nei due approcci, evidenziando che nel modello di TF questa risulta significativamente più piccola e confrontabile col termine Coulombiano e di scambio. Prendendo infine in considerazione la figura 5.5 notiamo che il modello di KS prevede una energia totale complessivamente maggiore, il che è appunto dovuto essenzialmente ad una stima dell'energia cinetica più grande rispetto a quella data nell'approssimazione di TF.

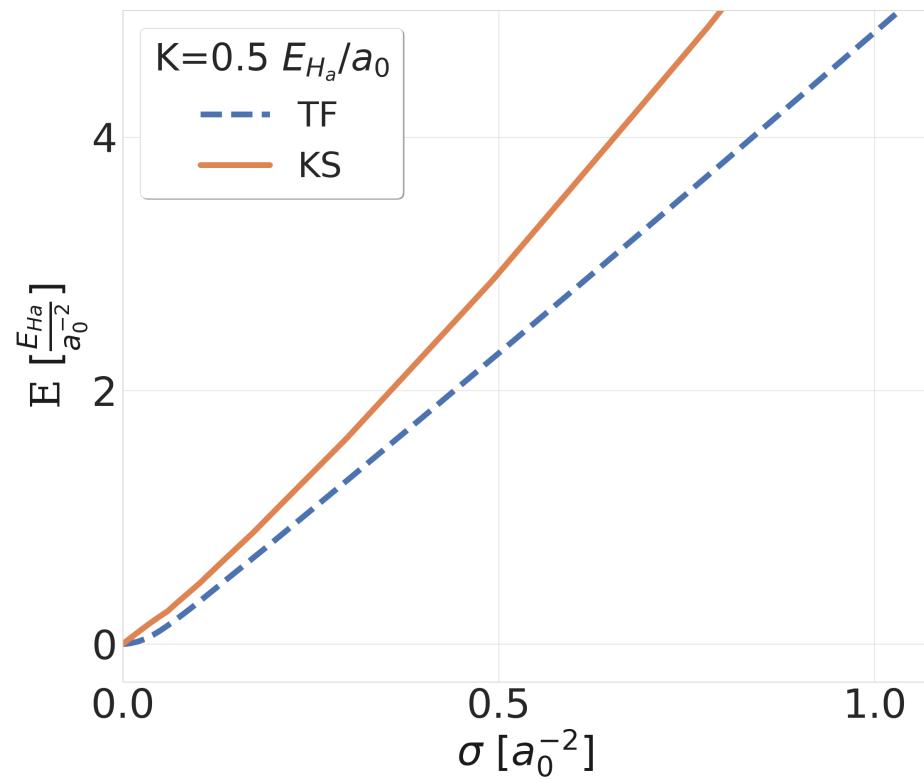


Figura 5.5: Confronto energia totale dello stato fondamentale negli schemi di TF e KS al variare di σ a fissato $K = 0.5 \frac{V_{Ha}}{a_0}$

5.3 Conclusioni

In questo elaborato abbiamo studiato il modello del gas elettronico in "discesa": un sistema che, al di là delle caratteristiche specifiche, rappresenta una sorta di prototipo per sistemi infiniti in due dimensioni e vincolati a rimanere in un certo intervallo nella terza dove sono per giunta soggetti ad un certo potenziale esterno. Per descriverlo abbiamo utilizzato due differenti tecniche derivanti dalla DFT, i metodi di TF e KS, e ne abbiamo discusso i risultati. In generale possiamo riassumere che entrambi i modelli mostrano la capacità di descrivere la tendenza da parte degli elettroni ad essere attratti in prossimità dell'origine dalla forza esterna K , ma con una sostanziale differenza: se da un lato nell'approssimazione di KS la densità si annulla agli estremi in maniera continua, al contrario nel modello di TF gli elettroni si addensano verso $z = 0$ dove però presente una discontinuità. La conseguenza è che nell'intorno di questo punto la valutazione della densità in TF è tendenzialmente sempre maggiore rispetto a quella ottenuta tramite il metodo di KS. Il raccordo tra i due metodi invece è abbastanza buono lontano dai bordi, in particolar modo nelle regioni in cui la densità è lentamente variabile rispetto la posizione: tendenzialmente lo schema di TF non è in grado di rilevare leggere oscillazioni della densità presenti invece in KS. Un'altra differenza inoltre riguarda sicuramente il decadimento a lunga distanza della densità presente in KS, ma che, per come è costruito, in TF non si manifesta: oltre un certo valore, in questo caso la densità si annulla esattamente. Per concludere, possiamo affermare che la principale differenza che intercorre tra i due metodi concerne la descrizione delle regioni in prossimità delle superfici, al contrario lontano da queste la compatibilità tra i due modelli aumenta e diventa sempre più significativa in regioni in cui la densità varia lentamente.

Appendice A

Derivata funzionale: breve trattazione

A.1 Definizione derivata funzionale

Per realizzare questa breve trattazione si è preso come riferimento il testo [3] integrato con le dispense [6]. In termini intuitivi la derivata funzionale la possiamo intendere come la generalizzazione della derivata direzionale.

In virtù di questa similitudine il funzionale rappresenta l'analogo infinito dimensionale di una mappa $F : \Omega \mapsto \mathbb{R} \setminus \mathbb{C}$ che associa ad ogni vettore $\mathbf{u} = (u_1, \dots, u_n) \in \Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ un valore reale o complesso, il che si traduce nel fatto che questo opererà su uno spazio di funzioni opportuno: in altri termini, significa che stiamo passando dal considerare il vettore $\mathbf{u} = (u_1, \dots, u_n)$ a valutare la funzione $u(\mathbf{x}) \in \mathcal{F}(E)$. Pertanto, un funzionale in generale sarà della forma: $F : \mathcal{F}(E) \mapsto \mathbb{R} \setminus \mathbb{C}$, ove $\mathbf{x} \in E \subseteq \mathbb{R}^n$.

A partire da tale definizione di funzionale, viene da sé quella di derivata intesa come generalizzazione del caso a dimensione finita. Esplicitamente, considerata la derivata direzionale classica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial u_k} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F(u_1, \dots, u_k + \varepsilon, \dots, u_n) - F(u_1, \dots, u_n)}{\varepsilon} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F(\{u_l + \varepsilon \delta_{l,k}\}) - F(\{u_l\})}{\varepsilon} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

otteniamo:

$$\frac{\delta F[u]}{\delta u(\mathbf{x})} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[u(\mathbf{y}) + \varepsilon \delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})] - F[u]}{\varepsilon}. \quad (\text{A.2})$$

La derivata funzionale inoltre gode di alcune importanti proprietà:

1. $\frac{\delta(\alpha F + \beta G)}{\delta u(\mathbf{x})} = \alpha \frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{x})} + \beta \frac{\delta G}{\delta u(\mathbf{x})}$
2. $\frac{\delta(FG)}{\delta u(\mathbf{x})} = \frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{x})}G + F \frac{\delta G}{\delta u(\mathbf{x})}$
3. $\frac{\delta F[f(u)]}{\delta u(\mathbf{x})} = \frac{\delta F[f(u)]}{\delta f(u)} \frac{df(u)}{du(\mathbf{x})}$
4. $\frac{dF(f[u]))}{du(\mathbf{x})} = \frac{dF(f[u])}{df[u]} \frac{\delta f[u]}{\delta u(\mathbf{x})}$

A questo punto, sfruttando la definizione e le proprietà di cui sopra, calcoliamo alcune derivate funzionali fondamentali particolarmente utili per la teoria del funzionale densità.

A.2 Funzionali:

In generale, a partire dalla definizione (A.2), è immediato osservare che per funzionali lineari vale:

$$\frac{\delta F[u(\mathbf{y})]}{\delta u(\mathbf{x})} = F[\delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})] . \quad (\text{A.3})$$

In particolare la derivata funzionale del funzionale associato ad una generica funzione f è data da:

$$F[u] = \int d^n x f(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) \implies \frac{\delta F[u(\mathbf{x})]}{\delta u(\mathbf{y})} = f(\mathbf{y}) . \quad (\text{A.4})$$

Se questa funzione è nello specifico = 1, abbiamo:

$$F[u] = \int d^n x u(\mathbf{x}) \implies \frac{\delta F[u(\mathbf{x})]}{\delta u(\mathbf{y})} = 1 . \quad (\text{A.5})$$

Se invece corrisponde ad una delta di Dirac:

$$F[u] = \int d^n x \delta(\mathbf{x} - \mathbf{z}) u(\mathbf{x}) \implies \frac{\delta F[u(\mathbf{x})]}{\delta u(\mathbf{y})} = \delta(\mathbf{z} - \mathbf{y}) . \quad (\text{A.6})$$

Andiamo ora a calcolare esplicitamente la derivata funzionale di un termine che abbia la forma dell'integrale di Hartree. Prendiamo in considerazione un funzionale della forma seguente:

$$F[u] = \iint d^n x d^n y f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) u(\mathbf{x}) u(\mathbf{y}) . \quad (\text{A.7})$$

Applicando la definizione (A.2) di derivata funzionale ricaviamo:

$$\frac{\delta F[u]}{\delta u(\mathbf{z})} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[u(\mathbf{y}) + \varepsilon \delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})] - F[u]}{\varepsilon} \quad (\text{A.8})$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\iint d^n x d^n y f(\mathbf{x}, \mathbf{y})(u(\mathbf{x}) + \varepsilon \delta(\mathbf{x} - \mathbf{z}))(u(\mathbf{y}) + \varepsilon \delta(\mathbf{y} - \mathbf{z})) - \int d^n x d^n y f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) u(\mathbf{x}) u(y)}{\varepsilon} \quad (\text{A.9})$$

$$= \iint d^n x d^n y f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) u(\mathbf{y}) + \iint d^n x d^n y f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{z}) u(\mathbf{x}) \quad (\text{A.10})$$

$$= \int d^n y f(\mathbf{z}, \mathbf{y}) u(\mathbf{y}) + \int d^n x f(\mathbf{x}, \mathbf{z}) u(\mathbf{x}) \quad (\text{A.11})$$

$$= \int d^n r f(\mathbf{z}, \mathbf{r}) u(\mathbf{r}) + \int d^n r f(\mathbf{r}, \mathbf{z}) u(\mathbf{r}) \quad (\text{A.12})$$

$$= \int d^n r (f(\mathbf{z}, \mathbf{r}) + f(\mathbf{r}, \mathbf{z})) u(\mathbf{r}) . \quad (\text{A.13})$$

Per funzioni simmetriche nello scambio degli argomenti, tipo il termine di Hartree, abbiamo:

$$\frac{\delta F[u]}{\delta u(\mathbf{z})} = 2 \int d^n r f(\mathbf{r}, \mathbf{z}) u(\mathbf{r}) . \quad (\text{A.14})$$

Passiamo infine a considerare funzionali, particolarmente comuni e ricorrenti in fisica, della forma:

$$F[u] = \int d^n x f(\mathbf{x}, u(\mathbf{x}), \nabla u(\mathbf{x})) . \quad (\text{A.15})$$

Calcolandone la derivata funzionale otteniamo:

$$\frac{\delta F[u]}{\delta u(\mathbf{x})} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[u(\mathbf{y}) + \varepsilon \delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})] - F[u]}{\varepsilon} \quad (\text{A.16})$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\int f(\mathbf{x}, u(\mathbf{x}) + \varepsilon \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \nabla u(\mathbf{x}) + \varepsilon \nabla \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})) d^n x}{\varepsilon} \quad (\text{A.17})$$

$$= \int d^n x \left[\frac{\partial f(\mathbf{x}, u, \nabla u)}{\partial u} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) + \frac{\partial f(\mathbf{x}, u, \nabla u)}{\partial \nabla u} \nabla \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \right] \quad (\text{A.18})$$

$$= \frac{\partial f}{\partial u(\mathbf{y})} - \nabla \frac{\partial f}{\partial \nabla u(\mathbf{y})} \quad (\text{A.19})$$

la cui relazione può essere facilmente generalizzata. Preso:

$$F[u] = \int d^n x f(\mathbf{x}, u(\mathbf{x}), \nabla u(\mathbf{x}), \nabla^2 u(\mathbf{x}), \dots) . \quad (\text{A.20})$$

La derivata funzione è data da:

$$\frac{\delta F[u]}{\delta u(\mathbf{x})} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[u(\mathbf{y}) + \varepsilon \delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})] - F[u]}{\varepsilon} \quad (\text{A.21})$$

$$= \frac{\partial f}{\partial u(\mathbf{y})} - \nabla \frac{\partial f}{\partial \nabla u(\mathbf{y})} + \nabla^2 \frac{\partial f}{\partial \nabla^2 u(\mathbf{y})} + \dots \quad (\text{A.22})$$

Appendice B

Dimostrazione primo teorema di HK

In questa sezione riportiamo la dimostrazione del primo teorema di HK nel caso di GS non degenere. La generalizzazione è lasciata a testi tipo [3].

Teo. Sia data una Hamiltoniana della forma $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}}$. Se l'interazione a due corpi interna è fissata, allora la mappatura

$$V_{\text{ext}} \rightarrow |\psi_0(w)\rangle \rightarrow n_0(\mathbf{x}) \quad (\text{B.1})$$

è una biezione, il tutto a meno di una costante additiva da aggiungere a \hat{V}_{ext} .

Dim. Il fatto che questa mappatura sia suriettiva può sempre essere garantito definendo opportunamente lo spazio dei ket GS accettabili $|\Psi_0\rangle$ e delle densità $n_0(\mathbf{x})$. La suriettività quindi discende in modo triviale e la otteniamo da una mera restrizione del codominio: basta non considerare densità troppo complicate e dal comportamento selvaggio. Dobbiamo pertanto solo dimostrare che entrambi i passaggi di questa mappatura soddisfino l'iniettività, cioè che potenziali esterni diversi non solo per una mera costante-portino a diverse densità di GS. Fissiamo anzitutto due potenziali esterni \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} che differiscono più di una banale costante. Abbiamo che le Hamiltoniane corrispondenti hanno forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (\text{B.2})$$

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}'_{\text{ext}} \quad (\text{B.3})$$

le quali danno origine rispettivamente agli stati fondamentali $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi'_0\rangle$. Supponiamo, per assurdo, che $|\Psi_0\rangle = |\Psi'_0\rangle$, allora facendo la differenza delle corrispondenti equazioni agli autovalori troviamo:

$$(\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}') |\Psi_0\rangle = (E_0 - E'_0) |\Psi_0\rangle \quad (\text{B.4})$$

cioè.

$$(\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}}) |\Psi_0\rangle = (E_0 - E'_0) |\Psi_0\rangle \quad (\text{B.5})$$

Poiché poi \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} sono operatori moltiplicativi a 1 corpo abbiamo che:

$$\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} = E_0 - E'_0 \quad (\text{B.6})$$

ovvero

$$V_{ext}(\mathbf{x}) - V'_{ext}(\mathbf{x}) = E_0 - E'_0 \quad (\text{B.7})$$

valida quasi ovunque. Ma così giungiamo ad un assurdo: infatti i due potenziali differiscono di un termine costante, il che nega l'ipotesi. Concludiamo che:

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi'_0\rangle \iff V_{ext} = V'_{ext} + \text{cst} . \quad (\text{B.8})$$

In altre parole, dato il potenziale esterno otteniamo una ben precisa funzione d'onda; viceversa, data una funzione d'onda otteniamo un ben preciso potenziale. Naturalmente tutto, come più volte sottolineato e ribadito, relativo al GS. Non esistono due V_{ext} realmente diversi che portino alla stessa funzione d'onda di GS. Per dimostrare il secondo passo, ricordiamo innanzitutto che, partendo da una funzione d'onda a multi-corpi, valutare il valor medio della densità è sempre possibile ed immediato seguendo la definizione generale data in eq. (1.46); esplicitando i conti:

$$n(\mathbf{x}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{x}) | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_j \delta(\hat{\mathbf{x}}_j - \mathbf{x}) \right| \Psi \right\rangle = \sum_j \langle \Psi | \delta(\hat{\mathbf{x}}_j - \mathbf{x}) | \Psi \rangle \quad (\text{B.9})$$

$$= \langle \Psi | \delta(\hat{\mathbf{x}}_1 - \mathbf{x}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta(\hat{\mathbf{x}}_2 - \mathbf{x}) | \Psi \rangle + \dots + \langle \Psi | \delta(\hat{\mathbf{x}}_N - \mathbf{x}) | \Psi \rangle \quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{s_1} \int dw_2 \int dw_3 \cdots \int dw_N |\Psi(\mathbf{x}s_1, w_2, w_3, \dots, w_N)|^2 + \\ &\quad + \int dw_1 \sum_{s_2} \int dw_3 \cdots \int dw_N |\Psi(w_1, \mathbf{x}s_2, w_3, \dots, w_N)|^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$= N \sum_{s_1} \int dw_2 \int dw_3 \cdots \int dw_N |\Psi(\mathbf{x}s_1, w_2, w_3, \dots, w_N)|^2 . \quad (\text{B.12})$$

In pratica, data una funzione d'onda a multi-corpi, per ottenere la densità corrispondente dobbiamo integrare semplicemente il suo modulo quadro su tutte le variabili di posizione eccetto una arbitraria, il cui valore viene fissato perciò ad \mathbf{x} , e poi andare a sommare su tutte le componenti di spin. Per completare la dimostrazione, supponiamo ora $|\Psi_0\rangle \neq |\Psi'_0\rangle$. Usando la lapalissiana relazione $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}' + \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}$ e

applicando il principio variazionale di Ritz, possiamo scrivere:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi'_0 \rangle \quad (\text{B.13})$$

da cui:

$$E_0 - E'_0 < \int d^3\mathbf{x} (V_{\text{ext}}(\mathbf{x}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{x})) n'_0(\mathbf{x}) \quad (\text{B.14})$$

In maniera simile, $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}} + \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}}$:

$$E'_0 - E_0 < \int d^3\mathbf{x} (V'_{\text{ext}}(\mathbf{x}) - V_{\text{ext}}(\mathbf{x})) n_0(\mathbf{x}) . \quad (\text{B.15})$$

Sommendo poi queste relazioni otteniamo infine:

$$0 < \int d^3\mathbf{x} (V_{\text{ext}}(\mathbf{x}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{x})) (n'_0(\mathbf{x}) - n_0(\mathbf{x})) . \quad (\text{B.16})$$

Questa stretta disegualanza è incompatibile con la possibilità che $n_0(\mathbf{x}) = n'_0(\mathbf{x})$ quasi ovunque. In sintesi, in questo secondo passo abbiamo dimostrato che:

$$|\Psi_0\rangle \neq |\Psi'_0\rangle \rightarrow n_0(\mathbf{x}) \neq n'_0(\mathbf{x}) \quad (\text{B.17})$$

il che completa la dimostrazione che la mappatura è biunivoca. ■

Appendice C

Valor medi di operatori su stati anti-simmetrizzati:

Dato un sistema di N particelle interagenti, la tipica Hamiltoniana che ci si trova ad trattare in fisica della materia condensata è della forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{v}(\alpha, \beta) \quad (\text{C.1})$$

il cui valor medio su un determinante di Slater normalizzato è:

$${}_A\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle_A = \sum_{\mu=1}^N \langle u_{\mu} | \hat{h} | u_{\mu} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} | \hat{v} | u_{\alpha} u_{\beta} - u_{\beta} u_{\alpha} \rangle \quad (\text{C.2})$$

dove più in generale il primo termine al secondo membro vale per tutti gli operatori ad un corpo e il secondo per tutti gli operatori a due corpi. Andiamo perciò a dimostrarle e consideriamo anzitutto un generico operatore ad un corpo $\hat{O}_1 = \sum_{\mu=1}^N \hat{o}(\mu)$.

Teo.

Il valor medio su uno stato totalmente anti-simmetrizzato normalizzato di un operatore ad 1 corpo è:

$${}_A\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi \rangle_A = \sum_{\mu=1}^N \langle u_{\mu} | \hat{o} | u_{\mu} \rangle . \quad (\text{C.3})$$

Dim.

Anzitutto notiamo che vale la relazione:

$${}_A\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi \rangle_A = N! \langle u_1 \dots u_N | \hat{A}(N) \sum_{\mu} \hat{o}(\mu) \hat{A}(N) | u_1 \dots u_N \rangle \quad (\text{C.4})$$

dove semplicemente abbiamo utilizzato l'espressione (1.44) per gli stati anti-simmetrizzati normalizzati e sfruttata l'autoaggiuntezza dell'anti-simmetrizzatore. Impiegando ora il fatto che gli operatori di permutazioni e le osservabili commutano e l'idenpotenza dei proiettori possiamo scrivere:

$$= N! \langle u_1 \dots u_N | \sum_{\mu} \hat{o}(\mu) A(N) | u_1 \dots u_N \rangle \quad (\text{C.5})$$

da cui, dopo avere esplicitato la definizione di anti-simmetrizzatore, per multi-linearità otteniamo:

$$= \sum_{\mu} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \langle u_1 | u_{\sigma_1} \rangle \dots \langle u_{\mu} | \hat{o} | u_{\sigma_{\mu}} \rangle \dots \langle u_N | u_{\sigma_N} \rangle = \quad (\text{C.6})$$

$$\sum_{\mu} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \delta_{1\sigma_1} \dots \langle u_{\mu} | \hat{o} | u_{\sigma_{\mu}} \rangle \dots \delta_{N\sigma_N} \quad (\text{C.7})$$

A questo punto abbiamo essenzialmente verificato la tesi, infatti basta osservare che abbiamo $N - 1$ delta di Kronecker che impongono che le uniche permutazioni che sopravvivono sono tutte quelle che lasciano invariati $N - 1$ indice. Ma se $N - 1$ indici vengono mappati in se stessi pure l'ultimo si deve comportare di conseguenza. Di conseguenza deduciamo che l'unica permutazione che sopravvive è l'identità. ■

Sebbene non strettamente necessario ai nostri fini in quanto d'interesse nello specifico nella derivazione della equazione di Hartree-Fock, riportiamo per completezza pure la dimostrazione per gli operatori a due corpi.

Teo.

Il valor medio su uno stato totalmente anti-simmetrizzato e normalizzato su un operatore a 2-corpi è:

$${}_A \langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi \rangle_A = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} | \hat{o} | u_{\alpha} u_{\beta} - u_{\beta} u_{\alpha} \rangle \quad (\text{C.8})$$

Dim. Anzitutto notiamo:

$${}_A \langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi \rangle_A = N! \langle u_1 \dots u_N | \hat{A}(N) \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{o}(\alpha, \beta) \hat{A}(N) | u_1 \dots u_N \rangle \quad (\text{C.9})$$

dove abbiamo sfruttato la autoaggiunzione dell'anti-simmetrizzatore e la l'espressione (1.44). Utilizzando adesso esattamente come prima il fatto che gli operatori di permutazioni e le osservabili commutano e l'idenpotenza dei proiettori possiamo scrivere:

$$= N! \langle u_1 \dots u_N | \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{o}(\alpha, \beta) \hat{A}(N) | u_1 \dots u_N \rangle \quad (\text{C.10})$$

da cui esplicitando l'operatore di anti-simmetrizzazione otteniamo:

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \langle u_1 | u_{\sigma_1} \rangle \dots \langle u_{\alpha} u_{\beta} | \hat{o} | u_{\sigma_{\alpha}} u_{\sigma_{\beta}} \rangle \dots \langle u_N | u_{\sigma_N} \rangle \quad (\text{C.11})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \delta_{1\sigma_1} \dots \langle u_{\alpha} u_{\beta} | \hat{o} | u_{\sigma_{\alpha}} u_{\sigma_{\beta}} \rangle \dots \delta_{N\sigma_N} . \quad (\text{C.12})$$

La situazione è leggermente diversa rispetto a prima. In questo caso abbiamo infatti che solo $N - 2$ indici vengono mappati in se stessi, con altri due che possono assumere due valori possibili: di conseguenza abbiamo che sopravvivono due termini, uno rappresentante la permutazione identità e l'altra la permutazione identità a meno di uno scambio. Da qui si ottiene la tesi. ■

Appendice D

II quantizzazione

Nella I quantizzazione il concetto fondamentale è che tutte quante le osservabili in generale di interesse fisico possiamo scriverle in termini di pochi operatori fondamentali legati da ben specifiche regole di commutazione: l'operatore posizione $\hat{\mathbf{x}}$; impulso $\hat{\mathbf{p}}$; e di spin $\hat{\mathbf{s}}$. Tale tipo di approccio risulta insufficiente laddove si vogliano studiare sistemi a multi-corpi di particelle identiche, la cui indistinguibilità e assenza del concetto di traiettoria fan sì che gli operatori canonici di cui sopra non risultino essere più adatti. La II quantizzazione pertanto non è niente meno che una riformulazione della teoria non più fondata sugli operatori di posizione, impulso e di spin, ma su nuovi operatori: gli operatori di distruzione \hat{c} e costruzione \hat{c}^\dagger , ove \hat{c} nel caso dei bosoni è indicato come \hat{b} e per il fermioni \hat{a} . Questi operatori hanno la peculiare proprietà di creare o distruggere una particella in uno stato di particella singola. Motivo per cui, siccome appunto l'operazione di cui sono responsabili è quella di aggiungere o togliere particelle, non lavorano più su spazi di Hilbert ad una o più particelle a numero fissato, bensì operano sui cosiddetti spazi di Fock: spazi la cui caratteristica in breve è quella di essere la somma ortogonale di spazi di Hilbert a $N = 0, 1, 2, \dots$ particelle. Alla luce di questo rovesciamento di paradigma, per fare dei progressi il punto di partenza è andare a studiare e capire gli spazi a multi-particelle. Per questa breve parte di presentazione, al di là della trattazione introduttiva di testi come [3] e di libri di testo standard come [5], si seguono gli appunti [8] di cui si adotta pure per larga parte la notazione.

D.1 Spazi di Fock

Anche se in linea di principio il numero di particelle potrebbe essere sfruttato come costante del moto, l'approccio migliore che si è affermato e ha dato il la al formalismo della II quantizzazione vero e proprio è quella basato sull'immersione dello spazio di Hilbert a N particelle in un più largo spazio: lo spazio di Fock. Tale discussione,

sebbene strettamente parlando in questo elaborato siamo interessati al solo caso fermionico, è valida pure per i bosoni. In ogni caso ci limiteremo a trattare solo il caso fermionico lasciando a testi specializzati tipo [5] o dispense [8] una trattazione più raffinata e completa. In termini generali definiamo come spazio di Fock la somma diretta così espressa:

$$\mathcal{F}_A = |0\rangle \oplus \mathcal{H}(1) \oplus \mathcal{H}(2)_A \oplus \dots \oplus \mathcal{H}(N)_A \oplus \dots \quad (\text{D.1})$$

$|0\rangle$ è lo stato di vuoto, che va ad indicare l'assenza di particelle, $\mathcal{H}(1)$ è lo spazio a una particella, che sarà battezzato \mathcal{H} , e $\mathcal{H}(N)_A$ è lo spazio di Hilbert anti-simmetrizzato ad N fermioni. In questa costruzione i vettori con un differente numero di particelle sono ortogonali l'un con l'altro: se imponiamo inoltre che i numeri di occupazione dei livelli $|n_1, \dots, n_\infty\rangle_A$ siano svincolati da qualsiasi restrizione $n_1 + \dots + n_\infty$ otteniamo la base fondamentale impiegata nello spazio \mathcal{F}_A . Adesso che il nostro ambiente di lavoro ha cessato di richiedere il vincolo di numero di particelle fissato possiamo in maniera più coerente introdurre dei nuovi operatori: gli operatori di distruzione e costruzione, i quali rappresentano il cuore del formalismo della II quantizzazione. Grazie infatti agli spazi di Fock questi possono essere definiti come operanti sul medesimo spazio.

D.2 Operatori di creazione e distruzione: regole di anti-commutazione

Per fissare il comportamento degli operatori di creazione di una particella in un singolo stato $|u\rangle$ la procedura standard e che verrà adottata prevede di definirli attraverso l'azione sugli stati fattorizzati:

$$\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle = \sqrt{N+1} \hat{A}(N+1) |u, u_1, \dots, u_N\rangle . \quad (\text{D.2})$$

In parole parole quanto sintetizza l'equazione (D.2) è che, dato uno stato anti-simmetrizzato $\hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle$, un operatore di creazione relativo allo stato $|u\rangle$ non fa altro che mutarlo in uno stato sempre anti-simmetrizzato ma con un numero di particelle aumentato di una unità e l'azione che svolge è di inserire all'interno del ket di stato many-body nella prima posizione una nuova particella proprio nello stato specificato. Il fattore di normalizzazione, sebbene non strettamente necessario, viene aggiunto per comodità ed è una consuetudine storicamente abbastanza affermata.

Perciò $\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger : \mathcal{H}(N)_A \rightarrow \mathcal{H}(N+1)_A$, dove $N = 0, 1, \dots$. L'azione invece di un generico vettore \mathcal{F}_A è definita per linearità, una volta che il vettore è espanso sugli stati fattorizzati: $\hat{a}_{\eta|u\rangle+\lambda|v\rangle}^\dagger = \eta\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger + \lambda\hat{a}_{|v\rangle}^\dagger$. Viceversa gli operatori di distruzione di uno stato $|u\rangle$ sono definiti come l'aggiunto di $\hat{a}_{|u\rangle}$. Pertanto, per scoprire la sua azione sui vettori, dobbiamo andare a valutarne l'elemento di matrice su stati fattorizzati $\langle v_1, \dots, v_{N'} | \hat{A}(N') \hat{a}_{|u\rangle} \hat{A}(N) | u_1, \dots, u_N \rangle$. Poiché $\hat{a}_{|u\rangle}$ aggiunge una particella al bra, l'elemento di matrice è zero se $N' \neq N - 1$, il che si traduce nel fatto che $\hat{a}_{|u\rangle}$ agisce sul ket rimuovendo una particella: da qui appunto il nome di operatore di distruzione.

Consideriamo ora esplicitamente l'elemento di matrice:

$$\begin{aligned} & \left\langle v_1, \dots, v_{N-1} \middle| \hat{A}(N-1) \hat{a}_{|u\rangle} \hat{A}(N) \middle| u_1, \dots, u_N \right\rangle \\ &= \sqrt{N} \left\langle u, v_1, \dots, v_{N-1} \middle| \hat{A}(N) \middle| u_1, \dots, u_N \right\rangle \\ &= \frac{\sqrt{N}}{N!} \text{Det} \begin{bmatrix} \langle u | u_1 \rangle & \langle u | u_2 \rangle & \dots & \langle u | u_N \rangle \\ \langle v_1 | u_1 \rangle & \dots & \dots & \langle v_1 | u_N \rangle \\ \dots & & & \dots \\ \langle v_{N-1} | u_1 \rangle & & & \langle v_{N-1} | u_N \rangle \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Espandendo rispetto alla prima riga otteniamo la utile relazione:

$$\begin{aligned} &= \frac{\sqrt{N}}{N!} \sum_{j=1}^N (\pm 1)^{j+1} \langle u | u_j \rangle \text{Det} \{ \langle v_i | u_k \rangle \}_{k \neq j} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N (\pm 1)^{j+1} \langle u | u_j \rangle \left\langle v_1, \dots, v_{N-1} \middle| \hat{A}(N-1) \middle| u_1, \dots, \psi_j, \dots, u_N \right\rangle. \end{aligned}$$

Dalla arbitrarietà del bra selezionato, ed essendo la combinazione lineare di tale vettori un set denso in $\mathcal{H}(N-1)_A$, giungiamo alla formula finale:

$$\hat{a}_{|u\rangle} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N (\pm 1)^{j+1} \langle u | u_j \rangle \hat{A}(N-1) |u_1, \dots, \psi_j, \dots, u_N\rangle \quad (\text{D.3})$$

In pratica andiamo ad eliminare ogni vettore di singola particella andando a pesare ciascuno di essi sul vettore che abbiamo distrutto. Essendo l'operatore di distruzione definito in termini di aggiunto, abbiamo che questo è anti-lineare in virtù della linearità dell'operatore di creazione, cioè $\hat{a}_{\eta|u\rangle+\chi|v\rangle} = \eta^* \hat{a}_{|u\rangle} + \chi^* \hat{a}_{|v\rangle}$. Gli operatori di creazione e distruzione obbediscono a un'algebra semplice e importante. Consideriamo la

creazione di due particelle negli stati di particella singola $|u\rangle$ e $|v\rangle$

$$\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v\rangle}^\dagger \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle = \sqrt{(N+2)(N+1)} \hat{A}(N+2) |u, v, u_1, \dots, u_N\rangle . \quad (\text{D.4})$$

Se l'ordine viene scambiato per i fermioni otteniamo un segno meno:

$$\hat{a}_{|v\rangle}^\dagger \hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle = -\sqrt{(N+2)(N+1)} \hat{A}(N+2) |u, v, u_1, \dots, u_N\rangle . \quad (\text{D.5})$$

Sommendo ricaviamo le seguenti fondamentali e assolutamente generiche proprietà di anti-commutazione :

$$\left\{ \hat{a}_{|u\rangle}^\dagger, \hat{a}_{|v\rangle}^\dagger \right\} = 0 . \quad (\text{D.6})$$

Se poi ne prendiamo l'aggiunta, ne consegue che pure gli operatori di distruzione anti-commutano. quindi:

$$\left\{ \hat{a}_{|u\rangle}, \hat{a}_{|v\rangle} \right\} = 0 . \quad (\text{D.7})$$

In particolare, $(\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger)^2 = 0$ e $(\hat{a}_{|u\rangle})^2 = 0$, cioè il principio di Pauli diversamente formulato. Manca una ultima relazione che leggi operatori di distruzione e costruzione. La procedura standard è valutare le loro azioni in ordine diverso:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{|v\rangle}^\dagger \hat{a}_{|u\rangle} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle &= \sum_{j=1}^N (\pm 1)^{j+1} \langle u | u_j \rangle \hat{A}(N) |v, u_1, \dots, \psi_j, \dots, u_N\rangle \\ \hat{a}_{|u\rangle} \hat{a}_{|v\rangle}^\dagger \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle &= \sqrt{N+1} a_{|u\rangle} A(N+1) |v, u_1, \dots, u_N\rangle = \\ &= \langle u | v \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle \pm \sum_{j=1}^N (\pm 1)^{j+1} \langle u | u_j \rangle \hat{A}(N) |v, u_1, \dots, \psi_j, \dots, u_N\rangle . \end{aligned}$$

Confrontando le due espressioni concludiamo che:

$$\left\{ \hat{a}_{|u\rangle}, \hat{a}_{|v\rangle}^\dagger \right\} = \langle u | v \rangle . \quad (\text{D.8})$$

Notiamo infine che gli stati fattorizzati antisimmetrici si ottengono agendo con operatori di creazione sul vuoto:

$$\hat{A}(N) |u_1, u_2, \dots, u_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{a}_{|u_1\rangle}^\dagger \hat{a}_{|u_2\rangle}^\dagger \dots \hat{a}_{|u_N\rangle}^\dagger |0\rangle . \quad (\text{D.9})$$

In conclusione sottolineiamo un punto di per sé ovvio riguardante il fatto che, in quanto gli operatori fermionici anti-commutano, il loro scambio può implicare una

inversione del segno: una complicazione di cui occorre sempre tener conto. Finora abbiamo introdotto gli operatori di creazione e distruzione riferendoci a generici vettori di stato fattorizzati, nella pratica tuttavia quanto accade è che questi vengono sempre riferiti ad una base ortonormale completa $|\alpha\rangle, \alpha = 1, 2, \dots$. Per amor di sintesi, scriveremo spesso come numerosi testi fanno $\hat{a}_\alpha = \hat{a}_{|\alpha\rangle}$ e $\hat{a}_\alpha^\dagger = \hat{a}_{|\alpha\rangle}^\dagger$. In questo caso le regole di anti-commutazione assumono la forma particolarmente semplice:

$$\{\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta\} = 0, \quad \left\{\hat{a}_\alpha^\dagger, \hat{a}_\beta^\dagger\right\} = 0, \quad \left\{\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta^\dagger\right\} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{D.10})$$

Si parla di trasformazione canonica degli operatori di creazione e distruzione riferendosi a mappe che applicano operatori di creazione e distruzione ad un altro insieme di operatori che preservano le regole di anticommutazione suddette. Per esemplificare possiamo considerare il classico scambio di \hat{a}_α con \hat{a}_α^\dagger : questa è una tipica trasformazione canonica che rappresenta la simmetria particella-buca. Notiamo che l'azione degli operatori di distruzione e costruzione assume una forma particolarmente semplice se applicata alla base relativa agli stati numero di occupazione $|n_1, \dots, n_\infty\rangle_A$; infatti,

$$\hat{a}_\alpha^\dagger |n_1 \dots n_\alpha, \dots n_\infty\rangle = \sqrt{N!} \sqrt{N+1} \hat{A}(N+1) |\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle \quad (\text{D.11})$$

$$= \sqrt{(N+1)!} (-1)^{n_1 + \dots + n_{\alpha-1}} \hat{A}(N+1) |\alpha_1, \dots, \alpha, \dots, \alpha_N\rangle \quad (\text{D.12})$$

$$= \begin{cases} (-1)^{n_1 + \dots + n_{\alpha-1}} |n_1 \dots n_\alpha + 1 \dots n_\infty\rangle & \text{se } n_\alpha = 0 \\ 0 & \text{se } n_\alpha = 1 \end{cases} \quad (\text{D.13})$$

Per quanto concerne invece l'operatore di distruzione otteniamo

$$\hat{a}_\alpha |n_1 \dots n_\alpha \dots n_\infty\rangle = \begin{cases} 0 & \text{se } n_\alpha = 0 \\ (-1)^{n_1 + \dots + n_{\alpha-1}} |n_1 \dots n_\alpha - 1 \dots n_\infty\rangle & \text{se } n_\alpha = 1 \end{cases} \quad (\text{D.14})$$

dove in ambo i casi abbiamo che il fattore fattore $(-1)^{n_1 + \dots + n_{\alpha-1}}$ risulta dal numero di scambi che portano il vettore $|\alpha, \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$ al vettore con $\alpha_1 < \dots < \alpha < \dots < \alpha_N$. Possiamo a questo punto introdurre un nuovo utile operatore, il cosiddetto operatore numero $\hat{n}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha$. Tale operatore in sintesi va ad indicare il numero di occupazione

dello stato di singola particella $|\alpha\rangle$:

$$\hat{n}_\alpha |n_1 \dots n_\alpha \dots n_\infty\rangle = n_\alpha |n_1 \dots n_\alpha \dots n_\infty\rangle . \quad (\text{D.15})$$

In definitiva osserviamo che, data la base $|\alpha\rangle$, i vettori normalizzati dei numeri di occupazioni sono della forma:

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = \hat{a}_1^{\dagger n_1} \cdots \hat{a}_\infty^{\dagger n_\infty} |0\rangle \quad (\text{D.16})$$

dove per la statistica di Fermi $n_\alpha = 0, 1$. Evidenziamo che l'ordine degli operatori, se modificato, può produrre un segno.

D.3 Operatori ad 1 corpo e 2 corpi

Arrivati a questo punto notiamo che gli operatori \hat{a}^\dagger e \hat{a} rappresentano una base di operatori su \mathcal{F}_A in quanto se agenti sullo stato di vuoto otteniamo tutti gli stati fattorizzati i quali a loro volta generano lo spazio di Fock. Alla luce del fatto che le osservabili di particelle identiche commutano, l'obiettivo adesso è quello di riscriverle in termini di operatori di distruzione e costruzione. Presi $|u\rangle$ e $|v\rangle$ stati di particella singola generici, la loro azione su un generico stato fattorizzato è della forma:

$$\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v\rangle} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle = \sum_{j=1..N} \langle v | u_j \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, u, \dots, u_N\rangle \quad (\text{D.17})$$

dove il vettore u sostituisce il vettore u_j che va ad essere pesato su v . In pratica questa identità utile corrisponde a (D.3) in cui il fattore segno è stato cancellato facendo fare al vettore u un numero adeguato di salti in modo da essere inserito lì proprio dove v è stato rimosso. Recuperiamo la definizione di operatori ad 1-corpo (1.33): $\hat{O} = \sum_{k=1}^N \hat{O}(k)$, dove $\hat{O}(\cdot)$ è una funzione degli operatori fondamentali di 1 particella. Andando ad inserire due risoluzioni dell'identità troviamo:

$$\begin{aligned} \hat{O}\hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle &= \hat{A}(N) \sum_{k=1..N} \left| u_1, \dots, \hat{O}u_k, \dots, u_N \right\rangle \\ &= \hat{A}(N) \sum_\alpha \sum_{k=1..N} \langle \alpha | \hat{O} | u_k \rangle |u_1, \dots, \alpha, \dots, u_N\rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \hat{O} | \beta \rangle \sum_{k=1..N} \langle \beta | u_k \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, \alpha, \dots, u_N\rangle \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

Osservando ora che i vettori del tipo $\hat{A}(N) |u_1 \dots u_N\rangle$ generano tutto lo spazio di Fock e confrontando l'ultima espressione con la (D.17) giungiamo alla equazione finale:

$$\hat{O} = \sum_{\alpha, \beta} \hat{a}_\alpha^\dagger \langle \alpha | \hat{O} | \beta \rangle \hat{a}_\beta . \quad (\text{D.19})$$

Se l'operatore per giunta è diagonale nella base scelta l'espressione si semplifica divenendo:

$$\hat{O} = \sum_{\alpha} \hat{a}_\alpha^\dagger \langle \alpha | \hat{O} | \alpha \rangle \hat{a}_\alpha \quad (\text{D.20})$$

ulteriormente riscrivibile in termini dell'operatore numero $\hat{n}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha$.

D.4 Operatori a 2 particelle.

Prendiamo in considerazione ora operatori a 2 particelle, la cui definizione è data in (1.34) dove ricordiamo $\hat{v}(i, j) = \hat{v}(j, i)$. Tale relazione implica la simmetria di scambio degli elementi di matrice sugli stati a 2 particelle $\langle 1, 2 | \hat{v} | 1', 2' \rangle = \langle 2, 1 | \hat{v} | 2', 1' \rangle$. A partire dalla identità (D.17), andiamo a ricavarne una seconda utile in questo caso. Consideriamo altri due operatori per ulteriori due stati $|u'\rangle$ e $|v'\rangle$; si verifica applicando la I identità:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v\rangle} \hat{a}_{|u'\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v'\rangle} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle &= \sum_{j=1 \dots N} \langle v' | u_j \rangle \hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v\rangle} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u', \dots, u_N\rangle \\ &= \langle v | u' \rangle \sum_{j=1 \dots N} \langle v' | u_j \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, u, \dots, u_N\rangle \\ &\quad + \sum_{j \neq k} \langle v' | u_j \rangle \langle v | u_k \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, u', \dots, u, \dots, u_N\rangle \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

dove al secondo passaggio abbiamo separato i casi in cui sostituiamo a u' esattamente u e quando invece rimuoviamo gli altri vettori di singola particella. In questo caso più esplicitamente abbiamo u che sostituisce u_k e u' che prende il posto di u_j . Il primo termine diventa poi banalmente $\langle v | u' \rangle \hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v'\rangle} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle$. Serviamoci ora di questo risultato e della relazione $\langle v | u' \rangle = a_{|v\rangle} a_{|u'\rangle}^\dagger + a_{|u'\rangle}^\dagger a_{|v\rangle}$ per calcolarci una seconda identità necessaria per effettuare la II quantizzazione degli operatori a due

corpi. Sviluppando i conti:

$$\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|u'\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v'\rangle} \hat{a}_{|v\rangle} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle \quad (\text{D.22})$$

$$= - \left(\hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v\rangle} \hat{a}_{|u'\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v'\rangle} - \langle v | u' \rangle \hat{a}_{|u\rangle}^\dagger \hat{a}_{|v'\rangle} \right) \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle \quad (\text{D.23})$$

$$= - \sum_{j \neq k} \langle v | u_j \rangle \langle v' | u_k \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, u', \dots, u, \dots, u_N\rangle \quad (\text{D.24})$$

$$= \sum_{j \neq k} \langle v | u_j \rangle \langle v' | u_k \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, u, \dots, u', \dots, u_N\rangle . \quad (\text{D.25})$$

Nell'ultima riga abbiamo che u e u' sostituiscono u_j e u_k . Se ora andiamo a calcolarci la quantità:

$$\begin{aligned} \hat{V} \hat{A}(N) |u_1, \dots, u_N\rangle &= \frac{1}{2} \hat{A}(N) \sum_{i \neq j} \hat{v}(i, j) |u_1, \dots, u_i, \dots, u_j, \dots, u_N\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha', \beta'} \langle \alpha, \beta | \hat{v} | \alpha', \beta' \rangle \sum_{i \neq j} \langle \alpha' | u_i \rangle \langle \beta' | u_j \rangle \hat{A}(N) |u_1, \dots, \alpha, \dots, \beta, \dots, u_N\rangle . \end{aligned} \quad (\text{D.26})$$

Dopo aver utilizzato la (D.25) otteniamo la seguente espressione:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta^\dagger \langle \alpha, \beta | \hat{v} | \alpha', \beta' \rangle \hat{a}_{\beta'} \hat{a}_{\alpha'} . \quad (\text{D.27})$$

Notiamo per inciso che gli operatori di distruzione sono sempre sulla destra degli operatori di creazione e sono sempre in egual numero: tante particelle vengono distrutte prima tante poi vengono create con N lasciato invariato. D'altra parte però nel formalismo della II quantizzazione la dipendenza da N scompare, cioè gli operatori agiscono sullo spazio di Fock e hanno la stessa espressione per tutti gli N .

Bibliografia

- [1] T. Coleman. *Thomas-Fermi model for diatomic molecules.* Università degli Studi di Milano, 2019. <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/coleman.pdf>.
- [2] J. P. Perdew e Alex Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron system.* Phys. Rev. B, 1981. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [3] R. M. Dreizler e E. K. U. Gross. *Density Functional Theory.* Springer, Berlin, 1990.
- [4] I. S. Gradshteyn e I. M. Ryshik. *Table of integrals, series, and products.* Daniel Zwillinger e Victor Moll, , Burlington, 2014.
- [5] A. L. Fetter e J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems.* McGraw-Hill, New York, 1971.
- [6] N. Manini. *Additional Material for Solid-State Physics 1.* Università degli Studi di Milano, 2024. http://materia.fisica.unimi.it/manini/dida/note_solids.pdf.
- [7] Nicola Manini. *Introduction to the physics of Matter.* Springer, Cham, 2014.
- [8] G. Molinari. *II quantization.* Università degli Studi di Milano, 2024. <http://wwwteor.mi.infn.it/~molinari/NOTES/second-2019.pdf>.
- [9] L. G. Molinari. *The Hartree-Fock and Thomas-Fermi approximations, and the electron gas.* Università degli Studi di Milano, 2024. <http://wwwteor.mi.infn.it/~molinari/NOTES/hartree2.pdf>.
- [10] L. Ravazzi. *Teoria del funzionale densità per la struttura elettronica degli atomi.* Università degli Studi di Milano, 2018. <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/ravazzi.pdf>.
- [11] Sunita Thulasi. *Theory of two dimensional Airy electron gas: Hartree Fock and density functional studies.* University of Missouri-Columbia, 2005. <https://mospace.umsystem.edu/xmlui/bitstream/handle/10355/4111/research.pdf?sequence=3&isAllowed=y>.