

Teoria del Funzionale Densità

appunti per l'esame: Chimica Teorica, corso di laurea in Chimica

Ivo Cacelli

ultimo aggiornamento: maggio 2020

1 Funzionali e derivate funzionali

Una funzione è una regola per passare da una variabile (definita in un certo dominio) ad un numero, l'insieme dei quali forma il codominio. Un funzionale invece è una **regola per passare da una funzione ad un numero**, attraverso una integrazione in una o più variabili. La forma generale di una funzionale è

$$F[\rho] = \int_A^B dx f(\rho, \rho', x) \quad \text{con} \quad \rho' = d\rho/dx \quad (1)$$

dove F è un funzionale di $\rho(x)$ e della sua derivata $\rho'(x)$ attraverso la funzione f . In generale la funzione f può dipendere anche dalle derivate di ρ di ordine superiore. Nelle condizioni che ci interessano la funzione f è continua e derivabile. La dipendenza del funzionale F dalla funzione ρ avviene però attraverso la funzione f ed i limiti di integrazione. Assegnare un funzionale significa quindi definire A, B e f nella espressione (1). Per esempio: $F[\rho] = \int_0^1 dx (\rho(x) + x\rho'(x))$ con $\rho(x) = e^x$ si trasforma nell'integrale $F[\rho] = \int_0^1 (e^x + xe^x) dx = e$ (verificare!). Un altro esempio è il valore di attesa dell'energia come funzionale della funzione d'onda $E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ in cui la forma funzionale è determinata dall'operatore Hamiltoniano per cui il funzionale energia dipende sia dalla funzione d'onda che dalla sua derivata seconda rispetto alle variabili spaziali.

Il differenziale di un funzionale è definito come

$$\delta F[\rho] = F[\rho + \delta\rho] - F[\rho] = \int dx \left(\frac{\delta F}{\delta\rho} \right) \delta\rho \quad (2)$$

dove $\delta\rho$ è una variazione infinitesima di ρ . La seconda eguaglianza definisce la **derivata funzionale** di F rispetto a ρ , $\delta F/\delta\rho$. Anche se abbastanza ovvio, vale la pena di ricordare che la derivata funzionale ($\delta F/\delta\rho$) non dipende in alcun modo dalla scelta della funzione infinitesima $\delta\rho$, ma dipende dalla funzione f che appare nella equazione (1), oltre che dai limiti di integrazione. Come appare dalla formula sopra la derivata funzionale è una funzione della variabile di integrazione. La derivata funzionale assume una grande importanza per gli aspetti che riguardano lo studio dei massimi e minimi del funzionale. In particolare la situazione in cui $\delta F/\delta\rho = 0$ esprime la condizione di stazionarietà del funzionale rispetto a variazioni infinitesime della funzione $\rho(x)$ e permette di ricavare delle condizioni cui deve soddisfare la $\rho(x)$ affinché il funzionale sia stazionario. Si noti che se escludiamo l'integrale, la formula sopra assomiglia ai normali differenziali di funzioni

$$df = f(x + dx) - f(x) = \left(\frac{df}{dx} \right) dx$$

con l'importante differenza che ρ è una funzione, mentre x è una variabile. Per la ricerca dei minimi, come per $f(x)$ si cerca un x_0 tale che $f(x_0) = \min$, per i funzionali si cerca una $\rho_0(x)$ tale che $F[\rho_0(x)] = \min$.

Dalla definizione (2), cerchiamo adesso di trovare un'espressione generale per la derivata funzionale, una volta assegnato il funzionale stesso. Valutiamo il differenziale δF per $\rho(x)$ che si modifica in $\rho(x) + \varepsilon\varphi(x)$ attraverso una variazione infinitesima espressa da $\varepsilon\varphi(x)$ nel limite $\varepsilon \rightarrow 0$ con $\varphi(x)$ che rappresenta una funzione arbitraria, purché continua e derivabile. È l'analogo degli incrementi $x + \varepsilon$ della variabile indipendente delle normali derivate df/dx . Il differenziale sopra diventa

$$\delta F = F[\rho + \delta\rho] - F[\rho] \quad (3)$$

$$= \int dx [f(\rho + \varepsilon\varphi, \rho' + \varepsilon\varphi', x) - f(\rho, \rho', x)] \quad (4)$$

Espandendo la funzione f in serie di Taylor si ottiene

$$f(\rho + \varepsilon\varphi, \rho' + \varepsilon\varphi', x) = f(\rho, \rho', x) + \left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right) \varepsilon\varphi + \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'}\right) \varepsilon\varphi' \quad (5)$$

(con le derivate prese a $\varepsilon = 0$) che sostituita nel differenziale dà luogo a

$$\delta F = \int dx \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right) \varepsilon\varphi + \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'}\right) \varepsilon\varphi' \right] \quad (6)$$

Questa formula non è però ancora confrontabile con la (2) a causa della presenza di $\varepsilon\varphi'$ che può essere eliminata integrando per parti

$$\int_A^B dx \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'}\right) \varepsilon\varphi'(x) = \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'}\right) \varepsilon\varphi(x) \Big|_A^B - \int_A^B dx \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'}\right) \right] \varepsilon\varphi(x) \quad (7)$$

Nel caso in cui la funzione $\varphi(x)$ si annulla ai limiti di integrazione: $\varphi(A) = \varphi(B) = 0$ e ricordando che $\varepsilon\varphi = \delta\rho$, dal confronto con la espressione (2) si ottiene la formula generale della derivata funzionale

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho(x)} = \left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'}\right) \quad (8)$$

in cui viene esplicitamente indicata la dipendenza della derivata funzionale dalla variabile x , dato che, diversamente dal funzionale, essa è una vera e propria funzione. La derivata funzionale esprime la variazione del funzionale F per piccole variazioni di ρ nel punto x . In altre parole la derivata funzionale ci informa della sensibilità del funzionale rispetto alla funzione punto per punto. Per esempio per il funzionale $F[\rho] = \int dx e^{-8x^2} \rho(x)$, la derivata funzionale è e^{-8x^2} che è una gaussiana assai stretta. Nel punto $x=0$ la derivata funzionale è massima e piccole variazioni di $\rho(0)$ influenzeranno il valore del funzionale. Vicerversa, nel punto $x=10$ la derivata funzionale è praticamente nulla per cui se $\rho(10)$ viene incrementata il valore del funzionale resterà praticamente inalterato.

Un funzionale è differenziabile se la sua derivata funzionale $\delta F/\delta\rho(x)$ esiste. La derivata funzionale in un certo punto x può dipendere non solo da $\rho(x)$, ma anche da altre funzioni che appaiono nella funzione f nella (1). Per esempio se $f(\rho, x) = \rho^2 x$ la derivata funzionale è $\delta F/\delta\rho = 2x\rho$ cioè il valore di $\rho(x)$ pesato con la funzione $2x$.

Per funzioni in tre dimensioni si ha $\rho(x, y, z)$ e un funzionale si definisce come

$$F[\rho] = \int dx \int dy \int dz f(\rho, \rho'_x, \rho'_y, \rho'_z, x, y, z)$$

con $\rho'_x = (\partial\rho/\partial x)$ Definendo $\delta\rho(x, y, z) = \varepsilon\varphi(x, y, z)$ e procedendo come abbiamo fatto nel caso di una sola variabile, inclusa l'integrazione per parti, che adesso va eseguita per ciascuna variabile, si ottiene

$$\begin{aligned}\delta F &= \int dx \int dy \int dz \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'_x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'_y} \right) - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'_z} \right) \right\} \varepsilon\varphi \\ &= \int dx \int dy \int dz \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \right\} \varepsilon\varphi\end{aligned}$$

per cui la formula generalizzata della derivata funzionale è

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(x, y, z)} = \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \quad (9)$$

1.1 Proprietà delle derivate funzionali

Siano: a, b costanti, F, G funzionali della funzione ρ . Valgono le seguenti relazioni che possono essere verificate:

$$\frac{\delta}{\delta \rho}(aF + bG) = a \frac{\delta F}{\delta \rho} + b \frac{\delta G}{\delta \rho} \qquad \frac{\delta(FG)}{\delta \rho} = \frac{\delta F}{\delta \rho} G + F \frac{\delta G}{\delta \rho}$$

L'operatore $\delta/\delta\rho$ è perciò lineare, giusto come l'operatore derivata di funzione d/dx .

ESEMPI:

$$\begin{aligned}F[\rho] &= \int dx x^2 \rho(x) & \implies & \delta F/\delta\rho = d(x^2\rho)/d\rho = x^2 \\ F[\rho] &= \int (\rho(x) + x\rho'(x)) dx & \implies & \delta F/\delta\rho = 1 - d/dx[df/d\rho'] = 1 - dx/dx = 0 \\ T[\rho] &= C \int \rho^{5/3}(r) dr & \implies & \delta T/\delta\rho = C \frac{5}{3} \rho^{2/3}\end{aligned}$$

Quest'ultimo è il funzionale di Thomas-Fermi per l'energia cinetica di un gas omogeneo di elettroni.

Il calcolo della derivata funzionale si può anche eseguire usando il calcolo delle variazioni e confrontando il risultato con la definizione 2. Vediamo per esempio l'ultima espressione

$$T[\rho + \delta\rho] = C \int (\rho + \delta\rho)^{5/3} dr \stackrel{esp.di.Taylor}{=} C \int (\rho^{5/3} + \frac{5}{3}\rho^{2/3}\delta\rho) dr = T[\rho] + \frac{5}{3}C \int \rho^{2/3} \delta\rho dr$$

che confrontata con la definizione di derivata funzionale (2) produce lo stesso risultato ottenuto precedentemente. Si noti come l'espansione di Taylor sia eseguita su una funzione, ovvero sia considerata valida per ogni punto del dominio. Infatti dato che $(a + \varepsilon)^n = a^n + na^{n-1}\varepsilon$ per $\varepsilon \ll 1$, per eseguire la stessa operazione su una funzione $(\rho + \delta\rho)^n$ basta pensare ad un punto x_0 qualsiasi del dominio in cui $a = \rho(x_0)$ e $\delta\rho = \varepsilon$ ($\ll 1$).

Un funzionale che troveremo spesso nella teoria del funzionale densità è l'interazione elettrostatica di una distribuzione di carica con se stessa

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(r_1) \rho(r_2) / r_{12} \quad (10)$$

con $dr = dx dy dz$ e l'integrale esteso allo intero spazio tridimensionale.

$$\begin{aligned}
J[\rho + \delta\rho] &= \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 [\rho(r_1) + \delta\rho(r_1)] [\rho(r_2) + \delta\rho(r_2)] / r_{12} \\
&= J[\rho] + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 [\rho(r_1)\delta\rho(r_2) + \rho(r_2)\delta\rho(r_1)] / r_{12} \\
&= J[\rho] + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(r_1)\delta\rho(r_2) / r_{12} + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(r_2)\delta\rho(r_1) / r_{12} \\
&= J[\rho] + \int dr_1 \left\{ \int dr_2 \rho(r_2) / r_{12} \right\} \delta\rho(r_1)
\end{aligned}$$

dove nel passaggio dalla terza alla quarta riga si è scambiato r_1 con r_2 nel secondo integrale. Il risultato è

$$\frac{\delta J}{\delta\rho(r_1)} = v_J(r_1) = \int dr_2 \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad (11)$$

che risulta essere il potenziale elettrico nel punto r dovuto alla distribuzione di carica ρ . Si nota anche che in questo caso, a causa della doppia integrazione nella (10), *la derivata funzionale è a sua volta un funzionale della ρ* , per cui include un'integrazione su tutto lo spazio.

Un altro esempio un poco più complicato è costituito dal funzionale di von Weizsacker (1935) concepito come correzione al funzionale di Thomas-Fermi per l'energia cinetica

$$T_w[\rho] = \frac{1}{8} \int dr \frac{\nabla\rho(r) \cdot \nabla\rho(r)}{\rho(r)}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta T_w}{\delta\rho(r)} &= -\frac{1}{8} \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho^2} - \frac{2}{8} \nabla \cdot \frac{\nabla\rho}{\rho} \\
&= -\frac{1}{8} \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho^2} - \frac{2}{8} \frac{\nabla^2\rho}{\rho} + \frac{2}{8} \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho^2} \\
&= +\frac{1}{8} \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2\rho}{\rho}
\end{aligned}$$

Definizione: Si chiamano funzionali locali quei funzionali dove non compare la derivata della ρ : $F[\rho] = \int dx f(\rho, x)$ per i quali vale:

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho} = \frac{\partial f}{\partial\rho}$$

1.2 Derivata di un funzionale rispetto ad un parametro

Consideriamo adesso la derivata di un funzionale rispetto ad un parametro λ che, insieme ad altri, definisce la funzione ρ . Voglio calcolare la derivata del funzionale rispetto a questo parametro. Ai fini di questa derivata, interessa la dipendenza della funzione ρ da questo parametro

$$\delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\lambda} \right) d\lambda \quad (12)$$

e sostituendo questa espressione nella definizione di derivata funzionale si ottiene

$$\delta F[\rho] = \int dx \left(\frac{\delta F}{\delta \rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \right) d\lambda \quad (13)$$

che è una generalizzazione della regola della catena per le derivate, estesa al caso di funzionali. A questo punto, cambiando lievemente la notazione, si ottiene

$$\frac{\partial F[\rho(\lambda)]}{\partial \lambda} = \int dx \left(\frac{\delta F}{\delta \rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \right) \quad (14)$$

in cui entrambe le parentesi che compaiono nell'integrale sono funzioni della variabile di integrazione. In pratica questa relazione altro non è che la regola della catena estesa a variabili continue (in questo caso la variabile x). Infatti se una funzione F dipende da certe variabili q_i che a loro volta dipendono da certe altre variabili, tra cui λ , vale la seguente relazione (regola della catena)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \right) \left(\frac{\partial q_i}{\partial \lambda} \right) \quad (15)$$

che assomiglia molto alla (14)

1.3 Condizioni di stazionarietà con vincoli

Tra i vari metodi per calcolare punti di stazionarietà di funzioni e funzionali con dei vincoli imposti, il metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange occupa un posto importante per la sua generalità, cioè per la possibilità di essere applicato in un grande numero di situazioni.

Se vogliamo trovare il max o min di una funzione $F(x, y, z)$ dobbiamo richiedere che il suo differenziale sia nullo

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) dz = 0 \quad (16)$$

per dx, dy, dz arbitrari. Quindi le tre derivate parziali dovranno essere tutte e tre nulle. Il sistema di tre equazioni $\partial F/\partial x = 0$, $\partial F/\partial y = 0$, $\partial F/\partial z = 0$ dovrà essere risolto per trovare le tre incognite x_0, y_0, z_0 corrispondenti ad un punto stazionario di F .

Supponiamo adesso di voler trovare un punto stazionario di F , non nell'intero dominio di definizione, ma solo in un dominio i cui punti soddisfano una certa relazione $G(x, y, z) = c$ (con $c =$ costante). Nel nuovo punto stazionario x_0, y_0, z_0 si potrà ancora richiedere che $dF = 0$ ma non che le singole derivate parziali siano nulle a causa del vincolo $G(x_0, y_0, z_0) = c$. Inoltre adesso dx, dy, dz non potranno essere arbitrari dato che sono vincolati dal soddisfare la funzione G . Dato infatti che G è costante, la condizione che deve essere soddisfatta nel punto stazionario condizionato, sarà

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial G}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial G}{\partial z} \right) dz = 0 \quad (17)$$

Oltre ad altri modi più intuitivi, il problema si può risolvere utilizzando il metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange. Si considera la funzione $\Omega = F - \alpha G$, dove α è una costante da determinare, il cui differenziale

$$d\Omega = \left(\frac{\partial F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial G}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \alpha \frac{\partial G}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} - \alpha \frac{\partial G}{\partial z} \right) dz = 0 \quad (18)$$

deve essere nullo perchè $dF = dG = 0$ nel punto stazionario. Le variazioni dx, dy, dz non potranno essere indipendenti, dovendo ancora soddisfare il vincolo $G = c$, per cui non si possono eguagliare a zero singolarmente le tre derivate. Avendo introdotto nel sistema la nuova incognita α , si può cercare il valore di α per cui le tre equazioni

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial G}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \alpha \frac{\partial G}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial F}{\partial z} - \alpha \frac{\partial G}{\partial z}\right) = 0 \quad (19)$$

siano soddisfatte simultaneamente. Lasciando ancora α indeterminato, si risolve formalmente il sistema sopra nelle incognite x_0, y_0, z_0 e si trovano delle soluzioni che saranno funzioni di α : $x_0(\alpha), y_0(\alpha), z_0(\alpha)$. La costante α può adesso essere calcolata sostituendo le soluzioni nella equazione del vincolo

$$G(x_0(\alpha), y_0(\alpha), z_0(\alpha)) = c \quad (20)$$

Una volta noto il valore numerico di α si può determinare la terna $x_0(\alpha), y_0(\alpha), z_0(\alpha)$ ed il problema è risolto.

Nel caso di funzionali la procedura è molto simile. Dato il funzionale $F[\rho]$, un suo punto stazionario rispetto a variazioni della funzione ρ corrisponderà alla condizione che la derivata funzionale sia nulla. Infatti il differenziale di F

$$\delta F = \int dr \left(\frac{\delta F}{\delta \rho}\right) \delta \rho \quad (21)$$

sarà nullo per qualsiasi $\delta \rho$ solo se

$$\left(\frac{\delta F}{\delta \rho(x)}\right) = 0 \quad (22)$$

in tutto il dominio di definizione della funzione ρ . Se la funzione ρ è soggetta, come nei casi che vedremo, alla condizione di normalizzazione $\int \rho(r) dr = N$, si forma un funzionale ausiliario

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N = 0 \quad (23)$$

e si cerca un punto stazionario del nuovo funzionale

$$\Omega[\rho] = F[\rho] - \mu G[\rho] \quad (24)$$

(μ è una costante per adesso indeterminata) imponendo la condizione usuale di stazionarietà

$$\left(\frac{\delta \Omega}{\delta \rho}\right) = 0 \quad (25)$$

che va risolta insieme con la condizione imposta $\int \rho(r) dr = N$. Questa equazione viene chiamata equazione di Eulero.

2 Calcolo dell'energia dalle matrici densità ridotte

Il calcolo del valore d'attesa energia può essere eseguito, come è noto, anche senza conoscere la funzione d'onda del sistema. Dato infatti che l'hamiltoniana del sistema contiene solo termini mono- e bi-elettronici, è sufficiente la conoscenza delle matrici densità ridotte ad uno e due

corpi, anziché la più complicata funzione d'onda che dipende da $4N$ variabili. Si verifica che l'energia può essere scritta come:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} | \Psi \rangle = T + V + W \quad (26)$$

$$= \int dr \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \rho(r, r') \Big|_{r'=r} + \int dr v(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho_2(r_1, r_2) / r_{12} \quad (27)$$

che evidenzia che i valori d'attesa di:

T energia cinetica: richiede la matrice densità ad un corpo $\rho(r, r')$

V energia di attrazione nucleare (o potenziale esterno): richiede la funzione densità $\rho(r)$.

W energia di repulsione inter-elettronica: richiede la funzione densità a due corpi $\rho_2(r_1, r_2)$.

Queste funzioni, che naturalmente sono ottenibili dalla conoscenza della funzione d'onda, sono quindi gli ingredienti minimi per poter calcolare l'energia nel modo usuale basato su una approssimazione della funzione d'onda. Le matrici densità ridotte sono definite nel modo seguente:

MATRICE DENSITÀ ad una particella (senza spin, ovvero sommata sugli stati di spin)

$$\rho(r_1, r'_1) = N \int d\sigma_1 \int dx_2 \dots \int dx_N \Psi(r_1 \sigma_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(r'_1 \sigma_1, x_2, \dots, x_N) \quad (28)$$

dove N è il numero di elettroni, e x_j indica la coordinata spin-spaziale dell'elettrone j -esimo $x_j = r_j \sigma_j$.

FUNZIONE DENSITÀ ad una particella senza spin, ovvero gli elementi diagonali nelle variabili r_1, r'_1 .

$$\rho(r_1) = N \int d\sigma_1 \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi(r_1 \sigma_1, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (29)$$

FUNZIONE DENSITÀ a due particelle senza spin,

$$\rho_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int d\sigma_1 \int d\sigma_2 \int dx_3 \dots \int dx_N |\Psi(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, x_3, \dots, x_N)|^2 \quad (30)$$

Come si vede solamente il termine V può essere calcolato dalla sola densità, mentre che l'energia totale è un funzionale della sola matrice densità a due corpi, come si ricava considerando che la ρ_1 può essere ottenuta dalla ρ_2 attraverso una integrazione.

$$E = \frac{1}{N-1} \int dr_1 \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \int dr_2 \rho_2(r_1 r_2, r'_1 r_2) \Big|_{r'_1=r_1} + \frac{1}{N-1} \int dr_1 v(r_1) \int dr_2 \rho_2(r_1 r_2) + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho_2(r_1, r_2) / r_{12}$$

Nonostante queste formule mostrino che l'energia è un funzionale non della sola funzione densità a un corpo, nel decennio 1920-30 ci fu una sorta di intuizione di Enrico Fermi per cui la densità elettronica di una molecola apparve come la quantità più importante, e in qualche modo sufficiente per conoscere tutte le altre proprietà del sistema, tra cui l'energia. Notare che la funzione densità è univocamente determinata dalla posizione e carica dei nuclei, che

costituiscono l'elemento identificativo di una molecola, insieme al numero di elettroni. Questa intuizione fu provata soltanto molti anni dopo, per cui i primi tentativi di esprimere l'energia in funzione della SOLA funzione densità, non avevano alcun reale fondamento teorico, ma derivavano da un intuito che solo successivamente si rivelò corretto.

Il lavoro da fare è quindi quello di cercare di approssimare i contributi T e W , che non sono funzionali della densità. Ci si può aspettare che il termine W possa essere ragionevolmente approssimato dalla sua versione classica, relativa all'interazione coulombiana di una distribuzione di carica con se stessa.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(r_1) \rho(r_2) / r_{12}$$

dove il fattore $1/2$ serve a non contare due volte la stessa interazione. Si vedrà nel seguito che questo funzionale è una approssimazione troppo drastica perché

1. **Non include l'energia di scambio** che nasce dall'antisimmetria della funzione d'onda per scambio di particelle identiche. Le diverse proprietà di simmetria dei bosoni e dei fermioni non sono esplicitamente contenute nella $\rho(r)$.

2. Non tiene conto che quando la ρ deriva da un insieme piccolo di particelle elementari occorre evitare l'interazione di ogni particella con se stessa (**autointerazione**). Questo argomento sarà ripreso dopo.

Se scriviamo

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] \quad (31)$$

tutta la complessità dell'interazione bi-particellare viene trasferita nella funzione h che si chiama: funzione di correlazione di coppia e contiene tutti gli effetti non classici inclusa l'antisimmetria permutazionale. Sostituendo nella espressione del termine bieletronico si ottiene

$$W = J[\rho] + \frac{1}{2} \int dr_1 \rho(r_1) v_{xc}(r_1) \quad (32)$$

dove la funzione

$$v_{xc}(r_1) = \int dr_2 \rho(r_2) h(r_1, r_2) / r_{12}$$

è un potenziale locale che include gli effetti di correlazione e di scambio. In questo modo W è formalmente espresso come un funzionale di $\rho(r)$ ma la semplificazione è solo apparente, perché il potenziale v_{xc} è legato alla conoscenza della funzione densità a due corpi, attraverso la funzione di correlazione di coppia. Va ricordato che l'antisimmetria della funzione d'onda ha notevoli effetti sulla correlazione, nel senso che essa determina la buca di Fermi che può essere considerata una forma di correlazione elettronica tra elettroni con stesso spin. La parola "buca di Fermi" deriva dal fatto che a causa dell'antisimmetria permutazionale, due elettroni NON possono trovarsi nello stesso punto dello spazio-spin per cui la funzione densità di coppia presenta dei "buchi" in tali punti: $\rho_2(x_1, x_1) = 0$.

3 Il lavoro di ricerca fino agli anni 60

3.1 Il funzionale di Thomas-Fermi

Il primo problema affrontato cronologicamente fu la stima dell'energia cinetica dalla funzione densità. Thomas e Fermi (1926) proposero un modello estremamente semplificato, ma ingeg-

noso. Consideriamo un sistema modello in cui **tutta l'energia sia di tipo cinetico: la particella nella scatola**. Dividiamo ora lo spazio in tante piccole celle di forma cubica tutte dello stesso volume $V = l^3$, ma ciascuna contenente un numero di elettroni N_i che può essere diverso per ogni cella. Consideriamo anche che gli elettroni si comportino come **fermioni indipendenti** (cioè non interagenti). I livelli energetici e le funzioni d'onda monoelettroniche sono

$$\begin{aligned}\varepsilon(n_x, n_y, n_z) &= (h^2/8ml^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (h^2/8ml^2)R^2 \\ \varphi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) &= \varphi_{n_x}(x)\varphi_{n_y}(y)\varphi_{n_z}(z) \\ \varphi_{n_x}(x) &= C \sin(x2\pi n_x/l)\end{aligned}$$

dove i numeri quantici assumono valori interi da 1 a ∞ . Ad ogni tripletta (n_x, n_y, n_z) corrisponde un diverso orbitale mentre che $R = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ rappresenta il raggio caratteristico di un livello energetico nello spazio dei numeri quantici. Tutti i possibili valori positivi di n_x, n_y e n_z tali che $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = R^2$ rappresentano la degenerazione di un livello energetico. Sempre nell'ipotesi drasticamente semplificatoria in cui gli elettroni siano indipendenti ed il valore di R^2 sia molto grande, il numero di stati con energia $\leq (h^2/8ml^2)R^2$ può essere approssimato dal volume dell'ottante della sfera di raggio R

$$N(\varepsilon) = 2 (4/3) \pi R^3/8 \propto V_i \varepsilon^{3/2}$$

in quanto ogni stato multielettronico corrisponde ad un cubo di volume unitario nel sistema di assi n_x, n_y, n_z ed il volume totale dell'ottante corrisponde al numero di tali cubi. Il fattore 2 tiene conto dei due possibili spin-orbitali α e β degeneri.

Dato che le costanti sono assai tediose, nelle formule verrà esplicitata solo la dipendenza dalla energia e dal volume delle celle. Nell'ipotesi di **temperatura zero**, anche se i livelli energetici fossero molto vicini, la distribuzione dei numeri di occupazione sugli spin orbitali è 1 oppure 0 secondo la formula derivante dalla statistica di un gas di fermioni

$$f(\varepsilon) = 1 / (1 + e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)})$$

dove ε_F è il potenziale chimico o energia di Fermi, cioè l'energia del più alto livello energetico occupato a temperatura zero. In altre parole se ε_F è l'energia di Fermi, gli spin-orbitali con energia $\varepsilon \ll \varepsilon_F$ saranno occupati, mentre gli altri saranno vuoti. Allora il numero di spin-orbitali occupati, che corrisponde al numero di elettroni nella celletta, sarà

$$N_i = N(\varepsilon_F) \propto V_i \varepsilon_F^{3/2}$$

ed ipotizzando una **densità costante** entro il volume della cella posso ricavare la densità elettronica della cella

$$\rho_i = N_i/V_i \propto \varepsilon_F^{3/2} \quad (33)$$

Adesso bisogna calcolare l'energia (solo cinetica) associata alla cella e cercare di metterla in relazione con la densità. A tale scopo si può considerare una **distribuzione continua di livelli** definibile attraverso la funzione $N(\varepsilon)$. Il numero di spin-orbitali tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ è

$$N(\varepsilon + d\varepsilon) - N(\varepsilon) = g(\varepsilon) d\varepsilon$$

da cui si ricava che la densità degli stati g (numero di stati per unità di energia) vale

$$g(\varepsilon) = dN(\varepsilon)/d\varepsilon \propto V_i \varepsilon^{1/2}$$

da cui la energia totale per una cella sarà

$$E_i = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \propto \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \propto V_i \varepsilon_F^{5/2} \quad (34)$$

A questo punto siamo in grado di collegare il valore dell'energia col numero di elettroni in una cella attraverso il valore di ε_F dalla equazione 33

$$E_i[\rho_i] \propto V_i \left(\rho_i^{2/3}\right)^{5/2} \propto V_i \rho_i^{5/3}$$

che è il risultato cercato. Recuperando tutte le costanti, temporaneamente omesse, si può scrivere:

$$E_i = C_F V_i \rho_i^{5/3} \quad \text{con} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871 \text{ au}$$

Per calcolare adesso l'energia cinetica totale occorre sommare il contributo energetico di tutte le cellette. In questo modo l'energia totale sarà un funzionale della sola densità:

$$T_F[\rho] = \sum_i E_i = \sum_i C_F \rho_i^{5/3} V_i = C_F \sum_i \rho_i^{5/3} \int_{V_i} dr = C_F \sum_i \int_{V_i} \rho_i^{5/3} dr$$

e se adesso si fa il limite per $V_i \rightarrow 0$ si può trasformare la somma in integrale (ricordare che $\rho_i \rightarrow \rho_i(r)$ per $r \in V_i$) e scrivere il funzionale di Thomas-Fermi

$$\boxed{T_F[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr} \quad (35)$$

che è il funzionale cercato. Si noti la evidente contraddizione tra il porre $V_i \rightarrow 0$ e le assunzioni precedenti, come per esempio un grande numero di livelli mono-elettronici in ogni cella. Questo funzionale è LOCALE nel senso che dipende dalla funzione densità ma non dalle sue derivate ed è appropriato per un gas elettronico omogeneo, cioè a densità costante. Ci si può quindi aspettare che non sia una buona approssimazione dell'energia cinetica di atomi e molecole dove ρ cambia rapidamente con r . L'approccio di Thomas-Fermi va considerato come un tentativo pionieristico di lavorare con la sola densità, che suscitò un certo interesse verso questo approccio così diverso dai metodi della funzione d'onda.

Va anche sottolineato che la potenza $5/3$ appare ragionevole nel senso che l'integrando è esaltato per ρ grandi e depresso per ρ piccole. Ad esempio in prossimità del nucleo di un atomo la ρ sarà elevata e tale potenza avrà l'effetto di amplificare localmente l'integrando, in accordo con quanto avviene nel calcolo esatto dove vicino al nucleo la derivata seconda, e quindi la densità di energia cinetica, sarà elevata. Questo effetto ha la conseguenza di evitare che l'elettrone sprofondi nella buca di potenziale coulombiana generata dalla carica nucleare.

Il metodo di Thomas-Fermi si completa aggiungendo all'energia il termine dovuto al potenziale esterno ed alla repulsione interelettronica:

$$E_{TF}[\rho] = T_F[\rho] + V[\rho] + J[\rho]$$

Imponendo la condizione di normalizzazione sulla funzione densità $G[\rho] = \int \rho(r) dr - N = 0$ e formando il funzionale ausiliario

$$\Omega[\rho] = E_{TF}[\rho] - \mu G[\rho]$$

la condizione di stazionarietà corrisponde ad imporre

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho(r)} = 0 = \frac{\delta T_F[\rho]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(r)} - \mu \frac{\delta G[\rho]}{\delta\rho(r)}$$

che dà luogo alla equazione finale di Eulero per il modello di Thomas-Fermi

$$\frac{5}{3}C_F\rho^{2/3}(r) + v(r) + \int dr_2 \frac{\rho(r_2)}{|r-r_2|} = \mu$$

che va risolta assieme alla condizione di normalizzazione. Come dimostreremo nel seguito, μ assume il significato di potenziale chimico.

Sfortunatamente, questa semplice equazione contiene approssimazioni troppo drastiche per avere una qualche utilità computazionale. Negli anni seguenti sono state apportate molte modifiche, ma nessuna di queste ha migliorato significativamente i risultati. Nessun calcolo ha mai dato risultati quantitativi. Il suo più grave difetto è che non riesce a descrivere il legame chimico, nemmeno per molecole biatomiche, dato che prevede il minimo dell'energia quando gli atomi sono lontani. Tutto sommato questo non è del tutto imprevedibile dato che, oltre alla approssimazione sull'energia cinetica, il modello di Thomas-Fermi trascura completamente l'energia di scambio che è attrattiva e risulta decisiva per la formazione di legami chimici stabili. In conclusione questo modello ha un certo interesse solo per l'intuito e l'ingegno dei due scienziati nel trovare un'espressione per il funzionale dell'energia cinetica, ma non ha alcuna utilità pratica.

3.2 I funzionali di Dirac e di Weizsacker

Tra le principali correzioni al modello di Thomas-Fermi ricordiamo il funzionale per l'energia di scambio dovuto a Dirac nel 1930. Uno dei problemi principali del modello TF è l'assenza dell'energia di scambio, dovuta alla antisimmetria permutazionale, che ammonta ad una frazione notevole dell'energia totale. Per esempio per l'atomo He l'energia di scambio vale circa -1 au contro una energia totale di circa -2.9 au; per l'atomo Ne vale circa -12 au per una energia totale di circa -40 au. Dirac riuscì a calcolare l'energia di scambio esatta per un gas uniforme di elettroni, cioè per una densità elettronica costante nello spazio. Senza andare nei dettagli del calcolo, il funzionale di Dirac è

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (36)$$

con $C_x = 3/4(3/\pi)^{1/3}$, che dà luogo a energie di scambio correttamente negative. Val la pena di ricordare che nel metodo della funzione d'onda, l'energia di scambio associata ad un singolo determinante richiede la conoscenza della MATRICE densità ad una particella.

Nel modello del gas omogeneo di elettroni, l'energia cinetica coincide esattamente con il funzionale di Thomas-Fermi, che, quindi, assieme al funzionale di Dirac, risulta adatto a densità

spazialmente costanti. L'energia del funzionale di Thomas-Fermi con l'aggiunta del funzionale di Dirac risulta essere

$$E_{FD}[\rho] = \int C_F \rho^{5/3}(r) + \int \rho(r) v(r) dr + J[\rho] - C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (37)$$

la cui equazione di Eulero è

$$\frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(r) + v(r) + v_J(r) - \frac{4}{3} C_x \rho^{1/3}(r) = \mu \quad (38)$$

Questa ed altre analoghe approssimazioni in cui $E[\rho]$ è un funzionale **locale** (cioè dipende solo da ρ e non da $\nabla\rho$) ricavati dal modello del gas elettronico omogeneo, fanno parte della famiglia della LOCAL DENSITY APPROXIMATION (LDA) che, non ha dato risultati molto buoni nelle sue implementazioni fino agli anni 60. Ridiscuteremo della LDA dopo gli sviluppi dovuti al metodo di Kohn-Sham.

Il modo più naturale di migliorare il modello LDA è di introdurre una dipendenza da $\nabla\rho$, cioè lavorare con funzionali non locali. Per esempio nel 1935, von Weizsacker propose il seguente funzionale concepito come una correzione all'energia cinetica calcolata col funzionale di Thomas-Fermi

$$T_{FW}[\rho] = T_F[\rho] + \frac{\lambda}{8} \int \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho} dr \quad (39)$$

con $\lambda < 1$. Con questa correzione si ottengono miglioramenti, ma siamo ancora lontani da risultati soddisfacenti.

Quindi la storia del calcolo dell'energia dalla sola densità fino agli anni 60, fu caratterizzata da due aspetti abbastanza negativi che ne limitavano fortemente l'utilizzo come strumento di indagini scientifiche nella chimica e fisica teorica:

1. Non dava risultati soddisfacenti
2. Non era sorretta da una teoria ben fondata

Nonostante l'intuito suggerisse che l'idea del funzionale densità era degna di interesse, gli sforzi per ottenere buone energie dalla sola ρ non sembravano avere un grande futuro. La situazione cambiò radicalmente quando furono enunciati due teoremi, in base ai quali il modello di Thomas-Fermi e successive modificazioni possono essere visti come approssimazioni (magari scadenti) di una teoria esatta: la Teoria del Funzionale della Densità (DFT).

4 Teoremi di Hohenberg e Kohn

L'affermazione che il potenziale esterno (monoelettronico) $V = \sum_{i=1}^N v(r_i)$ determini la densità dello stato fondamentale risulta abbastanza ovvia. Infatti nello Hamiltoniano di un sistema con N elettroni

$$H = T + V + W \quad (40)$$

l'unico termine che contiene le specificità del sistema è il potenziale esterno v che in una molecola corrisponde al potenziale di attrazione dovuto ai nuclei. I termini cinetico e bi-elettronico hanno sempre la stessa espressione per tutte le molecole a N elettroni. **Allora v e N definiscono univocamente l'hamiltoniano e, attraverso le sue autofunzioni, determinano tutte le proprietà del sistema.**

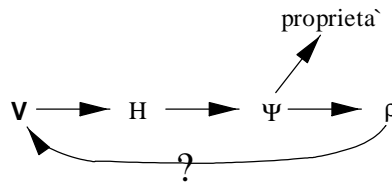
Una volta risolta la eq. di Schroedinger e determinato lo stato fondamentale (supposto non degenero), questo dà luogo **univocamente** ad una funzione densità ρ attraverso l'integrazione di $N-1$ coordinate elettroniche. Si può quindi stabilire la precisa connessione sequenziale valida per lo stato di più bassa energia che descrive schematicamente come V determini univocamente la densità (si veda la figura). In definitiva possiamo sicuramente scrivere in modo schematico

$$v \implies \rho \quad (41)$$

Ci possiamo fare adesso la seguente domanda: è possibile scrivere anche

$$\rho \implies v \quad ? \quad (42)$$

Ovvero: la densità determina univocamente il potenziale esterno e quindi tutte le proprietà? Possono cioè esistere due diversi potenziali esterni che danno luogo alla stessa densità? In altre parole: una stessa ρ può scaturire da due potenziali diversi? Ancora, il legame tra v e ρ è di uno-a-uno (iniettiva) oppure di tanti-a-uno (surgettiva)? La risposta non è ovvia, anche perché nel caso iniettivo, dato che v determinerebbe Ψ , si avrebbe una dipendenza di una funzione a $3N$ variabili Ψ da un'altra a 3 variabili ρ . È chiaro che se esiste una corrispondenza uno-a-uno tra ρ e v , allora ρ determinerebbe univocamente v , ed entrambi le proprietà, tra cui l'energia.



Questo problema fu risolto brillantemente nel 1964 da Hohenberg e Kohn con la dimostrazione dei due teoremi che costituiscono il fondamento teorico del metodo DFT.

4.1 Primo teorema di Hohenberg e Kohn

La densità ρ determina univocamente il potenziale esterno v a meno di una costante

Unito al fatto che ρ determina N per semplice integrazione, questo teorema stabilisce una corrispondenza iniettiva (uno a uno) tra ρ e v . In tal modo la precedente affermazione che v, N determinano univocamente tutte le proprietà del sistema, è equivalente a: ρ, N determinano univocamente tutte le proprietà del sistema.

La dimostrazione è straordinariamente semplice e, facendo uso del teorema variazionale, vale esclusivamente per *stati fondamentali non degeneri*. Supponiamo di avere due sistemi diversi ma con lo stesso N . Essi avranno differenti potenziali esterni v_1 e v_2 , e quindi due diversi Hamiltoniani H_1 e H_2 . Essi avranno quindi anche diverse funzioni d'onda GS (= ground state) Ψ_1 e Ψ_2 , ma supponiamo per assurdo che essi abbiano la stessa funzione densità GS ρ , ovvero $\rho_1 = \rho_2$. Si ha quindi $H_1|\Psi_1\rangle = E_1|\Psi_1\rangle$ e $H_2|\Psi_2\rangle = E_2|\Psi_2\rangle$. Si può quindi scrivere

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \quad (43)$$

$$E_1 < E_2 + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int dr \rho(r) [v_1 - v_2] \quad (44)$$

dove nell'ultimo passaggio si è sfruttata l'ipotesi che $\rho_1 = \rho_2$ e che il calcolo del valore medio di attesa di v richiede la sola ρ . Naturalmente tutto questo può essere ripetuto partendo da E_2 ed ottenendo facilmente

$$E_2 < E_1 + \langle \Psi_1 | V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int dr \rho(r) [v_2 - v_1] \quad (45)$$

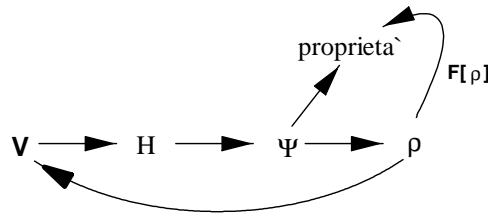
Sommando le due disequazioni si ottiene:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (46)$$

che è un risultato assurdo. Notare che questo è stato ottenuto nell'ipotesi che Ψ_1 e Ψ_2 , pur essendo diverse, diano luogo alla stessa densità. Quindi questa ipotesi è errata, per cui l'unica altra possibilità è $\rho_1 \neq \rho_2$. *Concludiamo che due diversi v devono dare luogo a due diverse ρ* . Questo stabilisce una corrispondenza uno-a-uno (iniettiva) tra le due classi di funzioni che si può schematizzare:

$$\rho \iff v \quad (47)$$

Equivalentemente si può dire che la relazione tra ρ e v è invertibile, per cui il teorema è dimostrato. Il diagramma sopra disegnato può essere allora completato schematicamente eliminando il punto di domanda



A questo punto la teoria del funzionale densità risulta ben fondata: **la ρ determina univocamente il potenziale esterno e quindi tutte le proprietà del sistema, tra cui l'energia, riferite allo stato fondamentale**. Deve quindi esistere un funzionale di ρ che permetta di calcolare il valore di attesa di qualsiasi osservabile

$$\langle \Psi(\rho) | \hat{O} | \Psi(\rho) \rangle = O[\rho] \quad (48)$$

dove si è voluta esplicitare la dipendenza di Ψ da ρ , nel senso che dato che si può scrivere $\Psi(v)$ e vale $\rho \iff v$ si può anche scrivere $\Psi(\rho)$, che significa che la funzione d'onda dipende unicamente dalla densità (a meno di un fattore di fase). È chiaro che il metodo DFT si propone

di ottenere direttamente l'osservabile senza passare attraverso la funzione d'onda. $O[\rho]$ è il funzionale cercato che sarà UNIVERSALE, nel senso che NON dipende dal sistema, ovvero non dipende dalla specificità di v e sarà lo stesso per atomi, molecole, solidi. Naturalmente questo funzionale sarà in generale diverso per ogni osservabile. Un caso semplice riguarda gli operatori monoelettronici moltiplicativi, per i quali il funzionale è ovviamente $O[\rho] = \int dr O(r) \rho(r)$. Questo funzionale deve esistere per tutti gli operatori, e quindi anche per l'hamiltoniano del sistema. Si potrà quindi scrivere

$$E_v[\rho] = \langle \Psi | T + V + W | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + V[\rho] \quad (49)$$

$$= \underset{\text{universale}}{F_{HK}[\rho]} + \int \underset{\text{specifico}}{dr \rho(r) v(r)} \quad (50)$$

dove F_{HK} è il funzionale universale di cui non conosciamo l'espressione, ma la cui esistenza è certa. $V[\rho]$ è invece specifico del sistema, dato che è v che identifica la specificità del sistema. Nell'espressione sopra compaiono esplicitamente i funzionali dell'energia cinetica e dell'energia di repulsione bielettronica. Questa separazione nei due termini non è strettamente necessaria, ma facilita la ricerca dei funzionali e viene comunemente adoperata. Il pedice in E_v sta ad indicare che l'energia dipende sia da un funzionale universale $F_{HK}[\rho]$ che da un funzionale specifico del sistema $V[\rho]$ dove v e ρ sono legate da una relazione iniettiva. In generale il termine bielettronico verrà separato nel termine classico più vari termini esplicitamente legati agli effetti quantistici

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + W[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + \text{termini non classici} \quad (51)$$

4.2 Secondo teorema di Hohenberg e Kohn

Data la corrispondenza $\rho_1 \iff v_1$ sulla base del primo teorema di HK,

si consideri una densità ρ_2 tale che $\rho_2(r) \geq 0$ e $\int \rho_2(r) dr = N$

Allora vale: $E_{v_1}[\rho_1] \leq E_{v_1}[\rho_2]$ (l'eguaglianza vale quando $\rho_2 = \rho_1$)

Questo teorema stabilisce il carattere variazionale del funzionale. La dimostrazione sfrutta ancora il teorema variazionale. Basta supporre che la ρ_2 corrisponda alla densità di un altro sistema avente potenziale esterno $v_2 \neq v_1$, per cui $\Psi_2 \neq \Psi_1$. Allora vale la diseuguaglianza

$$E_{v_1}[\rho_1] = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle \leq \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = E_{v_1}[\rho_2] \quad (52)$$

dove si è applicata la corrispondenza $\rho_2 \rightarrow v_2 \rightarrow \Psi_2$. Da notare che nulla si può dire nei riguardi del funzionale

$$E_{v_2}[\rho_2] = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | T + W | \Psi_2 \rangle + V_2[\rho_2] \quad (53)$$

che corrisponde al normale funzionale per un sistema diverso dal primo, sebbene con lo stesso numero di elettroni. Perciò qualunque densità diversa dalla ρ_1 darà luogo ad una energia più alta, se inserita nel funzionale F_{HK} . Questo secondo teorema ci permette di usare il teorema variazionale per determinare la ρ . Ad una densità che soddisfa il secondo teorema di HK

deve corrispondere un'energia stazionaria rispetto a variazioni arbitrarie della ρ . Quindi si può imporre che

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \{E_v[\rho] - \mu (\int \rho(r) dr - N)\} = 0 \quad (54)$$

$$\frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho(r)} + v(r) = \mu \quad (55)$$

che assieme a $\int \rho(r) dr = N$ è l'equazione da risolvere nel metodo DFT. Notare che quest'ultima equazione assomiglia alla equazione di Thomas-Fermi, con la notevole differenza che in questo caso l'equazione deriva da una teoria esatta, almeno in principio. Un elemento importante da notare è che la dimostrazione del secondo teorema vale solo nel caso in cui il funzionale F_{HK} è ESATTO, mentre che se si dispone di una forma approssimata come in tutti i casi reali, nessun teorema sulla minima energia è invocabile. In pratica se riscriviamo l'equazione (52) nel caso di funzionali approssimati

$$E_{v1}[\rho_1] \approx \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle \leq \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \approx E_{v1}[\rho_2] \quad (56)$$

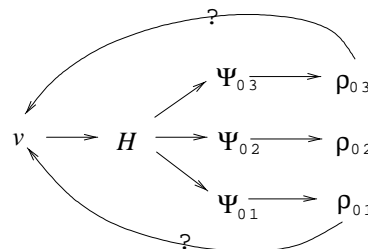
i due simboli \approx renderebbero incerta la disuguaglianza tra il primo e l'ultimo membro. Quindi si può dire che *nel caso di funzionali approssimati la teoria del DFT non è supportata dal teorema variazionale*. Il teorema variazionale vale invece nell'approccio tradizionale basato sulla funzione d'onda, in cui il funzionale $E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ è esatto, ma in questo caso la difficoltà sta nel determinare l'esatta funzione d'onda, molto più complicata della densità.

4.3 Caso di stati fondamentali degeneri

Nel caso in cui lo stato fondamentale del nostro sistema è degenerare la situazione è un poco più complicata

$$H |\Psi_{0a}\rangle = E_0 |\Psi_{0a}\rangle \quad a = 1 \dots D$$

perché in questo caso esistono più stati degeneri, e per di più essi non sono unici in quanto una trasformazione unitaria tra di essi produce ancora autostati di H con lo stesso autovalore. Quindi lo schema sequenziale di corrispondenze va un poco modificato



con tutte le densità diverse l'una dall'altra.

Il problema nasce dal fatto che la relazione $v \iff \Psi$ **non è uno-a-uno**, quindi non può esserlo nemmeno la corrispondenza $v \iff \rho$ che sarà di uno-a-molti. Quindi il risultato del primo teorema HK non è più verificato poiché un unico potenziale esterno genera due o più stati fondamentali e questi danno origine ciascuno ad una densità diversa da quella degli altri

stati degeneri. In questo caso perciò sarà la densità di uno qualsiasi degli stati degeneri a determinare univocamente il potenziale esterno, ma assegnato un potenziale esterno, non sarà possibile determinare una unica densità. In altre parole la corrispondenza $v \iff \rho$ non è invertibile. La teoria rimane comunque salva poiché concludiamo che:

La densità di uno qualsiasi degli stati degeneri determina univocamente il potenziale esterno

Ogni densità seguirà un suo specifico cammino. Per due stati degeneri i funzionali universali dell'energia sono

$$\begin{aligned} E_v [\rho_{01}] &= V [\rho_{01}] + \langle \Psi_{01} | T + W | \Psi_{01} \rangle \\ E_v [\rho_{02}] &= V [\rho_{02}] + \langle \Psi_{02} | T + W | \Psi_{02} \rangle \end{aligned}$$

che dovranno dare lo stesso risultato. Poiché in generale i funzionali dell'unico potenziale esterno v avranno valori diversi

$$V [\rho_{01}] = \int dr v(r) \rho_{01}(r) \neq \int dr v(r) \rho_{02}(r) = V [\rho_{02}]$$

segue che pure i funzionali di HK daranno luogo a valori diversi (saranno cioè unici)

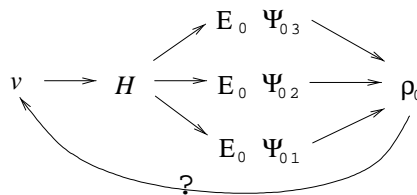
$$F_{HK} [\rho_{01}] = \langle \Psi_{01} | T + W | \Psi_{01} \rangle \neq \langle \Psi_{02} | T + W | \Psi_{02} \rangle = F_{HK} [\rho_{02}]$$

e risultano ben definiti dato che la corrispondenza $\Psi \iff \rho$ è invertibile (uno-a-uno). Lo stesso vale per ogni altra proprietà il cui valor medio sarà diverso per ciascun stato degenero

$$\begin{aligned} O [\rho_{01}] &= \langle \Psi_{01} | \hat{O} | \Psi_{01} \rangle \\ O [\rho_{02}] &= \langle \Psi_{02} | \hat{O} | \Psi_{02} \rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

per cui il funzionale potrà risultare ancora unicamente definito.

Una situazione lievemente più complicata (schematizzata qui sotto) si presenta quando le densità derivanti dagli stati degeneri sono tutte uguali. In questo caso, oltre alla non invertibilità della corrispondenza $v \iff \Psi$ si verifica anche quella della $\Psi \iff \rho$ cioè stati diversi (anche se degeneri) danno luogo alla stessa densità.



Quindi ad una singola densità corrispondono più stati fondamentali. In questo caso il funzionale $O [\rho] = \langle \Psi [\rho] | \hat{O} | \Psi [\rho] \rangle$ non sarà unico a causa delle diverse possibili funzioni d'onda che si possono scegliere, avremo cioè

$$\begin{aligned} O_1 [\rho_0] &= \langle \Psi_{01} | \hat{O} | \Psi_{01} \rangle \\ O_2 [\rho_0] &= \langle \Psi_{02} | \hat{O} | \Psi_{02} \rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

dove siamo stati costretti a mettere una etichetta della $\Psi[\rho]$ al funzionale, che non potrà più essere unico e quindi neanche universale. Perciò questo rimane un possibile problema.

Un caso particolare (e fortunato) riguarda il funzionale di HK per il quale vale

$$F_{HK}[\rho_0] = \langle \Psi_{01} | T + W | \Psi_{01} \rangle = \langle \Psi_{02} | T + W | \Psi_{02} \rangle = \dots$$

per cui, diversamente dagli altri funzionali, F_{HK} non distingue tra gli stati degeneri, ma dà luogo allo stesso risultato per tutti gli stati degeneri. Perciò F_{HK} è ancora unico e rende ancora applicabili i teoremi di HK.

4.4 Il problema della v - e N -rappresentabilità

C'è un sottile problema legato ai precedenti teoremi. Supponiamo di tentare un calcolo usando il metodo DFT. Scegliamo un potenziale esterno v , supponiamo di conoscere il funzionale $F_{HK}[\rho]$ e vogliamo determinare la giusta densità. Potremmo pensare di partire da una ρ tentativo (fisicamente accettabile) e farne delle variazioni in modo da andare verso il minimo dell'energia sfruttando il secondo teorema di HK. Poiché la funzione d'onda non compare mai in questo calcolo, ci possiamo chiedere se avendo determinato una funzione ρ che rende stazionaria l'energia, questa soddisfa ai precedenti teoremi. In altre parole: è sufficiente che una funzione ρ sia fisicamente accettabile per poterla pensare come la funzione densità dello stato fondamentale Ψ associato ad un potenziale esterno v ? Qualunque funzione fisicamente accettabile corrisponde alla densità di un sistema reale?

In termini più generali ci si può chiedere: *data una funzione densità fisicamente accettabile ρ , è sempre possibile trovare un $v(r)$ cui corrisponde uno stato fondamentale Ψ , la cui densità sia la funzione stessa ρ ?*

Questo ragionamento introduce la questione della v -rappresentabilità.

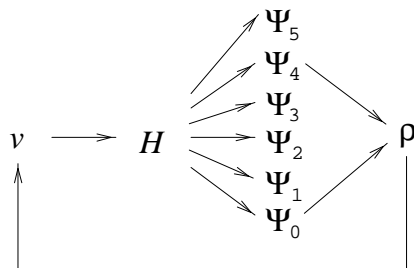
Una funzione si dice v -rappresentabile se essa corrisponde alla densità dello stato fondamentale Ψ antisimmetrico, associato ad un potenziale esterno v con N assegnato.

La problematica nasce dal fatto che i due teoremi di HK presuppongono una corrispondenza uno-a-uno (iniettiva) tra la Ψ e la ρ . Quest'ultima determina le proprietà dello stato fondamentale solo se deriva da esso attraverso una integrazione di $N-1$ coordinate elettroniche.

Il funzionale E_v è definito solo per ρ che siano v -rappresentabili

in caso contrario il funzionale non ha fondamento fisico. Il simbolo $E_v[\rho]$ sta proprio a significare la connessione tra v e ρ che passa attraverso la funzione d'onda. Potremmo anche formulare un corollario del primo teorema di HK asserendo che esso si può invocare solo se esiste una corrispondenza iniettiva tra Ψ_{GS} e ρ . Infatti se due stati di diversa energia dessero luogo alla stessa densità quale sarebbe il valore dell'energia $F_{HK}[\rho]$? Quella corrispondente al primo stato o al secondo?

In pratica se la densità non è v -rappresentabile non si realizza la corrispondenza iniettiva tra v (connessa ad una certa ρ) e le Ψ (che danno luogo a quella stessa ρ). Il problema è illustrato nel disegno sotto dove le funzioni d'onda degli stati Ψ_0 e Ψ_4 generano la stessa densità.



Sfortunatamente non si conoscono le condizioni per le quali una densità sia v -rappresentabile. La speranza di Hohenberg e Kohn, che tutte le funzioni non negative ed integrabili fossero v -rappresentabili è risultata troppo ottimistica: *la relazione tra Ψ e ρ è di molti-a-uno (suriettiva), e quindi non è invertibile*. Che fare se una densità che risulta ad un certo stadio del calcolo non soddisfa alla condizione della v -rappresentabilità? Per esempio se consideriamo due densità v -rappresentabili e che integrano a N elettroni, allora la loro combinazione lineare $a\rho_1 + (1 - a)\rho_2$ ($0 < a < 1$) avrà le giuste caratteristiche matematiche per essere fisicamente accettabile, ma non sarà v -rappresentabile.

Cercheremo di dimostrare in modo semplificato (rispetto ai testi classici sull'argomento) che la DFT può essere formulata in modo che ρ soddisfi ad una condizione assai più debole della v -rappresentabilità: *è sufficiente che ρ sia N -rappresentabile*.

Una densità si dice N -rappresentabile se può essere
ottenuta da una qualsiasi Ψ antisimmetrica.

Le seguenti dimostrabili affermazioni costituiscono la soluzione di questo problema, che può apparire accademico, ma in realtà si inserisce nei fondamenti del metodo DFT

- 1 *Il dominio del funzionale di HK può essere esteso a funzioni densità N -rappresentabili*
- 2 *qualsiasi ρ fisicamente accettabile è N -rappresentabile, cioè esiste almeno una funzione d'onda che la genera.*

4.5 Estensione del dominio di F_{HK} a densità N -rappresentabili

L'estensione del dominio di $F_{HK}[\rho]$ a funzioni densità N -rappresentabili richiede un ragionamento abbastanza sottile. È possibile che esistano molte Ψ che danno luogo alla stessa ρ .¹ Come fare allora ad applicare il funzionale che presuppone un rapporto iniettivo tra ρ e Ψ dello stato fondamentale?

Ragioniamo secondo quello che viene chiamato schema di Levy. Supponiamo che ρ sia la densità che viene sia dallo stato fondamentale Ψ_0 , che da un certo numero di stati eccitati di un dato hamiltoniano. Dato che $F_{HK}[\rho]$ è definito attraverso il valore di attesa dell'energia dello stato fondamentale, come si può pensare che $F_{HK}[\rho]$ scelga proprio Ψ_0 , anziché uno degli altri

¹Ad esempio si può verificare che le funzioni di singoletto e tripletto costruite su due orbitali a e b $^1\Psi = (ab + ba)(\alpha\beta - \beta\alpha)/2$ e $^3\Psi = (ab - ba)(\alpha\beta + \beta\alpha)/2$ danno luogo alla stessa densità $\rho(r) = 2 \int d\sigma_1 \int d\sigma_2 \int dr_2 \Psi\Psi^* = |a|^2 + |b|^2$ pur avendo in generale diversa energia. Notare anche che la funzione densità non è sufficiente per calcolare lo spin dello stato.

stati ? Ancora una volta ci viene in soccorso il teorema variazionale. Sia Ψ_j uno qualsiasi di questi stati, incluso il fondamentale. Si può scrivere

$$\begin{aligned} E_0 &\leq E_j \\ \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &\leq \langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle \\ \langle \Psi_0 | T + W | \Psi_0 \rangle + V[\rho] &\leq \langle \Psi_j | T + W | \Psi_j \rangle + V[\rho] \end{aligned}$$

E poiché il termine $V[\rho]$ è indipendente dallo stato, possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | T + W | \Psi_0 \rangle &\leq \langle \Psi_j | T + W | \Psi_j \rangle \\ F_{HK}[\rho] &\leq \langle \Psi_j | T + W | \Psi_j \rangle \end{aligned}$$

Questa diseguaglianza suggerisce la possibilità di estendere la definizione del funzionale $F_{HK}[\rho] = \langle \Psi_0 | T + W | \Psi_0 \rangle$ nel modo seguente

$$F_{NR}[\rho] = \underset{\text{(tra tutte le } \Psi_j \rightarrow \rho)}{\text{Min}} \langle \Psi_j | T + W | \Psi_j \rangle \quad (57)$$

che va letta così. Considero il valore di attesa $\langle \Psi_j | T + W | \Psi_j \rangle$ per tutte le Ψ_j che originano la stessa ρ (includendo naturalmente anche Ψ_0) e scelgo quella che corrisponde al valore più basso. Questo funzionale è definito per densità N -rappresentabili. È chiaro che alla fine la Ψ scelta sarà senza dubbio la Ψ_0 . Quindi per una ρ associata a più stati, i due funzionali coincidono, cioè

$$F_{NR}[\rho] = F_{HK}[\rho] \quad (58)$$

Questa eguaglianza permette di estendere il dominio di definizione da densità v -rappresentabili a densità N -rappresentabili: l'unico requisito che si chiede alla ρ è di provenire da una funzione d'onda antisimmetrica. Se la ricerca della ρ avviene attraverso una minimizzazione dell'energia, saremo certi che il valore dell'energia ottenuto sarà quello dello stato fondamentale Ψ_0 . Va però anche detto che l'espressione formale (57) è di difficile attuazione pratica in quanto nel metodo DFT si tratta una densità senza la conoscenza degli stati.

4.6 Densità N -rappresentabili e orbitali isodensità

La dimostrazione che qualsiasi ρ fisicamente accettabile è anche N -rappresentabile è un poco complicata ed introduce il concetto di orbitali isodensità. Per semplicità consideriamo il caso mono dimensionale. Supponiamo di disporre di una ρ tale che $\rho(x) \geq 0$ e $\int \rho(x) dx = N$. Definiamo una funzione ausiliaria

$$f(x) = (2\pi/N) \int_{-\infty}^x \rho(x') dx'$$

che è monotona crescente e varia da 0a 2π . Dalla definizione segue che

$$\frac{df}{dx} = \frac{2\pi}{N} \rho(x)$$

Definiamo adesso degli orbitali (detti orbitali isodensità)

$$\varphi_k(x) = \sqrt{\rho(x)/N} e^{i[kf(x) + \phi(x)]} \quad (\text{con } k \text{ intero})$$

che formano un set ortogonale

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_l^*(x) \varphi_k(x) &= \int dx \frac{\rho(x)}{N} e^{-ilf(x)} e^{-i\phi(x)} e^{ikf(x)} e^{i\phi(x)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dx \left(\frac{df}{dx} \right) e^{i(k-l)f(x)} \end{aligned}$$

Cambiando variabile di integrazione: $y = f(x)$, $dy = (df/dx) dx$, inserendo i nuovi limiti di integrazione $x \in [-\infty, +\infty] \rightarrow y \in [0, 2\pi]$ e sfruttando l'eguaglianza $\int_0^{2\pi} dx e^{imx} = 2\pi\delta_{0m}$ si ottiene

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_l^*(x) \varphi_k(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dy e^{i(k-l)y} = \delta_{kl}$$

che dimostra la ortonormalità dei φ . Questi orbitali danno luogo tutti alla stessa densità (per questo si chiamano orbitali isodensità)

$$|\varphi_k(x)|^2 = \rho(x)/N \quad \forall k$$

per cui la densità da cui siamo partiti può essere espressa come una combinazione lineare delle densità generate dai singoli orbitali (supponiamo di considerarne M)

$$\rho(x) = \sum_{k=1}^M \lambda_k |\varphi_k(x)|^2 \quad \text{con} \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad \sum_{k=1}^M \lambda_k = 1$$

In particolare per $\lambda_k = 1$ ($k = 1, \dots, N$) e $\lambda_k = 0$ ($k > N$) ciò corrisponde alla densità di un determinante di Slater costruito con i primi N orbitali indipendentemente dallo spin assegnato a ciascuno di essi. Quindi si è dimostrato che per qualunque funzione densità fisicamente accettabile, esiste una funzione d'onda antisimmetrica che la genera. In altre parole **qualunque ρ fisicamente accettabile è N -rappresentabile**. Questa dimostrazione può essere estesa al caso tridimensionale con qualche complicazione in più ma usando gli stessi concetti.

5 Il metodo di Kohn-Sham

Il problema del calcolo accurato dell'energia cinetica sembrava insormontabile. Senza una soluzione a questo problema il DFT non riusciva ad andare oltre approssimazioni assai crude prive di una qualche utilità scientifica. Nel 1965 Kohn e Sham proposero un modo intelligente per aggirare il problema attraverso l'introduzione:

- 1- di densità elettroniche rappresentate mediante orbitali
- 2- del concetto di sistemi a particelle non interagenti

Consideriamo un sistema composto di elettroni non interagenti, cioè consideriamo un hamiltoniano in cui il termine di repulsione interelettronica sia assente ($W=0$)

$$H_s = T + V_s$$

dove V_s è un potenziale esterno, per adesso non meglio definito, che assume l'usuale espressione $V_s = \sum_{i=1}^N v_s(r_i)$. I teoremi di HK sono ancora applicabili e stabiliscono che deve esistere un unico funzionale della densità che dà l'energia dello stato fondamentale

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int v_s(r) \rho(r) dr$$

Il funzionale dell'energia cinetica T_s porta il pedice s per indicare che esso è **il funzionale universale della energia cinetica per sistemi di particelle non interagenti**, diverso dal funzionale T . Esso prende il posto di $F_{HK}[\rho]$ nel caso di particelle non interagenti.

Ma perché considerare sistemi non interagenti, chiaramente non realistici? La ragione sta nel fatto che in questo caso l'energia cinetica è calcolabile in modo esatto. Infatti la soluzione del problema ad autovalori di un hamiltoniano monoelettronico (per stati fondamentali non degeneri) è ben conosciuta e corrisponde ad un determinante di Slater Ψ_s costruito con gli N spin-orbitali di più bassa energia, che obbediscono all'equazione

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots \quad (i = 1, N)$$

La densità corrispondente al determinante di Slater Ψ_s è un'unica rappresentazione di questi orbitali

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (59)$$

Dal teorema di HK, ρ determina univocamente v_s che a sua volta determina univocamente gli spin orbitali φ_i . Ne consegue che i φ_i sono univocamente determinati dalla ρ a meno di un fattore di fase (allo stesso modo che lo stato fondamentale Ψ è univocamente determinata dalla ρ , attraverso la sua relazione iniettiva con v)

$$\varphi_i(r) = \varphi_i(\rho, r)$$

e quindi l'energia cinetica di un sistema non interagente, che si può esprimere in maniera esatta in funzione dei φ_i , sarà anche un funzionale univocamente definito della densità

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i \rangle = \int dr \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \rho(r, r') \Big|_{r'=r} \quad (60)$$

In effetti questa espressione è basata sulla funzione d'onda, per cui il valore di attesa dell'energia cinetica si esprime attraverso la matrice densità e non attraverso la densità. Quindi *il funzionale T_s appena scritto non è un funzionale della sola densità*. Comunque, dato che gli orbitali determinano univocamente sia la funzione densità che la matrice densità, T_s è intimamente legato alla densità e è univocamente determinato dal potenziale $v_s(r)$. Notare anche che una trasformazione unitaria tra i φ_i non cambia la $\rho_s(r)$ né la $\rho_s(r, r')$, per cui T_s dipende univocamente dallo spazio sotteso dagli orbitali e non dalla particolare scelta del set di orbitali autostati dell'hamiltoniano monoelettronico. L'espressione esatta dell'energia cinetica T_s del sistema non interagente nulla dice nei riguardi dell'espressione dell'esatto funzionale $T[\rho]$, poiché per il momento non esiste nessun legame tra il sistema interagente e non, e quindi neppure tra la ρ_s e la ρ .

A questo punto Kohn-Sham cercarono di sfruttare i vantaggi del sistema non interagente, ed in particolare di T_s , per risolvere l'annoso problema del calcolo dell'energia cinetica come funzionale della densità, problema affrontato molti anni prima col metodo di Thomas-Fermi. L'asserzione centrale (non dimostrabile) dello schema di Kohn-Sham è la seguente

Per ogni sistema interagente ($W \neq 0$) con un certo v , deve esistere un potenziale mono-elettronico locale v_s che, immesso in un sistema non interagente, dà luogo alla stessa densità del sistema interagente

Il legame tra le varie quantità dei due sistemi interagente e non-interagente, si può schematizzare come segue

$$v \implies \Psi \implies \rho \stackrel{?}{=} \rho_s \xrightarrow[v\text{-rappre}]{HK} v_s \implies \varphi_i \rightarrow T_s[\rho]$$

L'ipotesi di KS è che dal simbolo $\stackrel{?}{=}$ possa essere tolto il punto di domanda, per cui vale $\rho = \rho_s$. Se così fosse, dovrebbe esistere una dipendenza univoca di v_s dal potenziale esterno v del sistema interagente, che attraverso l'eguaglianza $\rho = \rho_s$ ed il teorema di HK (unicità di v_s), si propaga fino agli orbitali φ_i . Questi possono essere proficuamente immessi nell'espressione (60) di T_s per calcolare l'energia cinetica, per cui il legame tra v e T_s è ben stabilito e passa attraverso l'ipotesi di Kohn-Sham.

Rimane la restrizione che la v -rappresentabile densità del sistema interagente sia anche v -rappresentabile nel sistema non interagente in modo da poter sfruttare il passaggio $\rho_s \implies v_s$. È stato comunque dimostrato che il dominio di definizione di $T_s[\rho]$ può essere esteso a tutte le densità che derivano da un singolo determinante, ovvero a tutte le densità N -rappresentabili. Perciò T_s (in analogia con le eq. (57,58) può essere definito col metodo della ricerca vincolata

$$T_s[\rho] = \underset{(\forall \Psi_{s,k} \rightarrow \rho)}{Min} \langle \Psi_{s,k} | \hat{T} | \Psi_{s,k} \rangle = \underset{(\sum |\varphi_i|^2 = \rho)}{Min} \langle \varphi_i | -\nabla^2/2 | \varphi_i \rangle$$

che va letto così: tra tutti i possibili singoli determinanti che danno luogo ad una determinata densità, scegli quello che ha la minima energia cinetica. Dato che l'energia monoelettronica è la stessa per tutti questi determinanti, il minimo di T_s come sopra definito, coincide col minimo dell'energia. La ricerca dei singoli determinanti $\Psi_{s,k}$ deve avvenire tra densità N -rappresentabili che possono sempre essere decomposte in N spin orbitali ortonormali (orbitali isodensità).

Il problema sembra risolto almeno in linea di principio. Riassumendo: la conoscenza di v implica l'unicità degli orbitali ausiliari φ_i attraverso un potenziale ausiliario v_s di un ipotetico

sistema non interagente. Occorre naturalmente trovare un modo per determinare v_s dalla conoscenza di v, N . Val la pena di sottolineare che, anche se un metodo per determinare gli orbitali può essere trovato, il problema non è risolto esattamente, come si scrive a volte un po' troppo ottimisticamente in libri e articoli. Infatti il funzionale T_s è univocamente definito per ogni densità (dato che ad ogni densità corrisponde almeno un singolo determinante: vedi orbitali isodensità), ma T_s non è l'esatto funzionale dell'energia cinetica del sistema interagente. Vale infatti

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle \neq \langle \Psi | T | \Psi \rangle = T[\rho]$$

Per apprezzare le differenze tra T e T_s si può fare il seguente ragionamento che riassume quanto già detto. L'assunzione di Kohn-Sham permette di ottenere il funzionale T_s espresso in funzione della matrice densità del singolo determinante costruito sugli orbitali ausiliari. L'esatto T si riferisce chiaramente alla esatta funzione d'onda che NON È un singolo determinante e quindi la sua matrice densità sarà diversa dalla $\rho_s(r, r')$. L'esatta energia cinetica del sistema interagente sarà perciò esprimibile come

$$T[\rho] = \sum_{i=1}^{\infty} w_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

dove i ϕ_i sono gli orbitali naturali dello stato esatto del sistema, che possiamo pensare come una espansione infinita di determinanti di Slater¹. L'eguaglianza delle densità

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 = \sum_{i=1}^{\infty} w_i |\phi_i(r)|^2$$

non assicura che anche le matrici densità dei sistemi interagente e non, siano uguali, anzi dovranno essere necessariamente diverse come si può dimostrare in modo semplice. La matrice densità del sistema non interagente è

$$\rho_s(r, r') = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) \varphi_i^*(r')$$

che si dimostra essere **idempotente**

$$\begin{aligned} \int dr' \rho_s(r, r') \rho_s(r', r'') &= \sum_{ij=1}^N \int dr' \varphi_i(r) \varphi_i^*(r') \varphi_j(r') \varphi_j^*(r'') \\ &= \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) \varphi_i^*(r'') \\ &= \rho_s(r, r'') \end{aligned}$$

La matrice densità esatta proveniente dalla Ψ del sistema interagente è esprimibile attraverso gli orbitali naturali ϕ_i

$$\rho(r, r') = \sum_{i=1}^{\infty} w_i \phi_i(r) \phi_i^*(r')$$

¹La formula generale è $\langle \Psi | T | \Psi \rangle = Tr \{DT\}$ dove D è la matrice densità e T è la matrice energia cinetica, entrambe proiettate in una base di orbitali.

con la condizione di normalizzazione $\int dr \rho(r, r) = N = \sum_{i=1}^{\infty} w_i^2$ [$0 \leq w_i \leq 1$]. Questa **non è idempotente**

$$\begin{aligned} \int dr' \rho(r, r') \rho(r', r'') &= \sum_{ij}^{\infty} \int dr' w_i \phi_i(r) \phi_i^*(r') w_j \phi_j(r') \phi_j^*(r'') \\ &= \sum_i^{\infty} w_i^2 \phi_i(r) \phi_i^*(r'') \\ &\neq \rho(r, r'') \end{aligned}$$

Quindi le due matrici densità dovranno essere necessariamente diverse negli elementi non diagonali $r \neq r'$. Non ci sono elementi per poter asserire che la matrice densità di KS sia una buona approssimazione di quella esatta, per cui a questo livello la qualità del funzionale T_s rimane da verificare. Vedremo nella sezione seguente che questo problema rimane, almeno fino ad oggi, praticamente non risolto.

5.1 Le equazioni di Kohn-Sham

Anche se T_s non è l'esatto funzionale dell'energia cinetica, possiamo sperare che esso ne costituisca una buona approssimazione. Si può impostare il problema DFT in modo che T_s compaia come termine corrispondente all'energia cinetica almeno dal punto di vista formale. Il funzionale dell'energia totale è

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho]$$

dove F è il funzionale universale di HK e $V[\rho] = \int dr v(r) \rho(r)$ è il termine energetico dovuto al potenziale esterno. Il funzionale di HK può essere scritto in modo da considerare esplicitamente i termini più importanti e relegare in un unico termine tutta la parte difficile da descrivere.

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + W[\rho] + V[\rho] \\ &= T_s[\rho] + W[\rho] + V[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_s[\rho]} \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + V[\rho] + \underbrace{W[\rho] - J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho]} \end{aligned}$$

La parte sottosegnata rappresenta la parte difficile da calcolare che viene normalmente chiamata "funzionale di scambio-correlazione"

$$E_{xc}[\rho] = W[\rho] - J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho]$$

che può essere suddiviso (formalmente) in due parti:

- la parte non classica dell'energia inter-elettronica (diminuita della parte classica J) che include l'energia di correlazione e di scambio
- la differenza tra l'esatto (e sconosciuto) funzionale dell'energia cinetica T ed il funzionale esatto per particelle non interagenti T_s . La speranza degli autori era che il termine $T - T_s$ fosse sufficientemente piccolo.

Quindi nella formulazione di KS il funzionale dell'energia viene scritto come

$$\boxed{E[\rho] = T_s[\rho] + V[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]} \quad (61)$$

Se si confronta questa espressione con quella esatta si può notare che T_s sostituisce il termine cinetico esatto T e J fa lo stesso con il termine esatto W per quanto riguarda l'energia inter-elettronica. Il tutto è poi completato dal funzionale di scambio-correlazione.

Nel lavoro di ricerca successivo alla proposta di KS si è cercato per lo più di trovare delle buone approssimazioni per E_{xc} . I ricercatori si sono concentrati sui concetti di correlazione e di scambio, con minore attenzione al termine di correzione dell'energia cinetica $T - T_s$. In pratica, il valore scientifico e l'utilità pratica del metodo di Kohn-Sham, sono legati alla condizione: $T \approx T_s$. Se questo non si dovesse verificare la proposta di KS sarebbe di poca utilità, a meno di non trovare fortuite cancellazioni di errori. Infatti il termine cinetico esatto T è stato solo spostato dentro un generico funzionale E_{xc} (eq. 61) ma affatto cancellato, per cui questa equazione è di fatto equivalente a quella di partenza.

Con questo formalismo si può ancora invocare il teorema variazionale e determinare le condizioni di stazionarietà che conducono all'equazione di Eulero

$$\begin{aligned}\mu &= v(r) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \\ &= v(r) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_J(r) + v_{xc}(r)\end{aligned}$$

con abbinamenti evidenti tra i vari termini delle equazioni. In particolare val la pena di sottolineare l'ultimo termine

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

che, comunque complicato sia il funzionale di scambio-correlazione, è un potenziale mono elettronico locale. Seguendo la ricetta di KS si ipotizza che esista un potenziale locale mono-elettronico $v_s(r)$ tale che la densità derivante da un singolo determinante costruito con i primi N spin orbitali (in ordine di energia crescente) che soddisfano alla equazione

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r)\right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r)$$

sia uguale alla esatta densità. Poiché ρ ($= \rho_s$) viene espressa mediante gli orbitali ausiliari (59), la ricerca del minimo dell'energia $E[\rho]$ potrà essere eseguita nello spazio degli orbitali φ_i imponendo la condizione di normalizzazione. Si forma quindi il funzionale ausiliario

$$\Omega[\varphi] = E[\varphi] - G[\varphi]$$

dove con $[\varphi]$ si intende l'insieme degli N orbitali occupati. G contiene i moltiplicatori indeterminati di Lagrange ε_{ij}

$$G[\varphi] = \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ji} \{ \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \}$$

In pratica il vincolo $\int \rho(r) dr = N$ viene trasformato in una serie di vincoli sulla ortonormalità degli orbitali, necessaria per garantire il corretto numero di particelle. Procedendo in modo usuale si scrive la derivata funzionale di Ω rispetto agli orbitali e si determinano le condizioni di stazionarietà imponendo che essa sia nulla. Il differenziale di Ω è

$$\delta\Omega = \delta \{ T_s[\varphi] + V[\varphi] + J[\varphi] + E_{xc}[\varphi] - G[\varphi] \}$$

che verrà espresso in termini di $\delta\rho$, che a sua volta verrà espressa in termini dei $\delta\varphi_i$ attraverso l'equazione seguente (si suppone che gli orbitali siano reali)

$$\rho + \delta\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i + \delta\varphi_i|^2 = \rho + 2 \sum_{i=1}^N \varphi_i \delta\varphi_i + O(2)$$

La variazione dei vari termini in funzione delle variazioni degli orbitali è la seguente

$$\delta T_s[\varphi] = \sum_{i=1}^N \left\{ \langle \delta\varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \delta\varphi_i \rangle \right\} = 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

$$\delta V[\varphi] = \sum_{i=1}^N \{ \langle \delta\varphi_i | v | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | v | \delta\varphi_i \rangle \} = 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | v | \varphi_i \rangle$$

$$\begin{aligned} \delta J[\varphi] &= \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \delta \{ \rho(r_1) \rho(r_2) \} / r_{12} \\ &= \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 [\rho(r_1) \delta\rho(r_2) + \rho(r_1) \delta\rho(r_2)] / r_{12} \\ &= \int dr_1 \delta\rho(r_1) \int dr_2 \rho(r_2) / r_{12} \\ &= \int dr_1 \delta\rho(r_1) v_J(r_1) \\ &= 2 \sum_{i=1}^N \int dr_1 \delta\varphi_i(r_1) \varphi_i(r_1) v_J(r_1) \\ &= 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | v_J | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

Dove $v_J(r_1) = \int dr_2 \rho(r_2) / r_{12}$ è l'operatore classico di repulsione inter-elettronica. Quest'ultima si può ricavare più semplicemente nel seguente modo

$$\delta J[\varphi] = \int dr \frac{\delta J}{\delta\rho} \delta\rho = \int dr \frac{\delta J}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta\varphi_i} \delta\varphi_i = \int dr v_J 2\varphi_i \delta\varphi_i = 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | v_J | \varphi_i \rangle$$

Per lo scambio-correlazione si ottiene

$$\begin{aligned} \delta E_{xc}[\varphi] &= \int dr \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \delta\rho \\ &= \int dr v_{xc}(r) 2 \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) \delta\varphi_i(r) \\ &= 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | v_{xc} | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

ed infine per i moltiplicatori di Lagrange

$$\begin{aligned} \delta G[\varphi] &= \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ji} \{ \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle \} \\ &= 2 \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle \end{aligned}$$

In quest'ultimo passaggio abbiamo sfruttato la simmetria della matrice $\varepsilon : \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$. Riunendo tutti i vari termini sviluppati si ottiene

$$\delta\Omega = 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) | \varphi_i \rangle - 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_i | \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \varphi_j \rangle \quad (62)$$

che deve essere nullo per soddisfare le condizioni di stazionarietà. Dato che i $\delta\varphi_i$ sono arbitrari ed indipendenti gli uni dagli altri, tutti i termini della sommatoria devono essere singolarmente nulli. Quindi la risultante equazione variazionale (monoelettronica) è

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + v_J([\rho], r) + v_{xc}([\rho], r) \right] |\varphi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} |\varphi_j\rangle \quad \forall i = 1 \dots N$$

Analogamente al metodo di Hartree-Fock questa equazione implica $\varepsilon_{ai}=0$ dove l'indice a si riferisce al set degli orbitali vuoti, $a > N$. Nella equazione si è voluta indicare la dipendenza funzionale del potenziale coulombiano e di scambio-correlazione dalla densità, a sua volta espressa mediante gli orbitali. Questa dipendenza implica la necessità di un processo iterativo che inizia definendo degli orbitali tentativi con i quali si costruisce una densità, che è usata per determinare i potenziali v_J e v_{xc} . La matrice hermitiana dei moltiplicatori di Lagrange

$$\varepsilon_{ij} = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + v_J([\rho], r) + v_{xc}([\rho], r) \right| \varphi_j \right\rangle \quad (63)$$

può essere diagonalizzata in modo da ottenere un nuovo set di orbitali di cui i primi N verranno usati per costruire la nuova funzione densità. Definendo l'hamiltoniano di Kohn-Sham

$$h_s = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r)$$

ad ogni iterazione n si realizza la condizione

$$\varepsilon_{ai} = \left\langle \varphi_a^{(n)} | h_s^{(n-1)} | \varphi_i^{(n)} \right\rangle = 0 \quad \rho^{(n)} = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{(n)}|^2 \quad (64)$$

attraverso la diagonalizzazione della matrice di h_s . Il metodo iterativo verrà arrestato quando le densità derivanti da due cicli consecutivi risulteranno praticamente uguali. A questo punto siamo arrivati alla auto consistenza, allo stesso modo del metodo di Hartree-Fock.

In conclusione l'equazione finale ad autovalori per gli orbitali φ_i autoconsistenti è

$$h_s |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (65)$$

che viene detta **equazione di Kohn-Sham** nella sua forma canonica. Le sue autofunzioni sono dette orbitali di Kohn-Sham. Definendo l'hamiltoniano di Kohn-Sham

$$h_s = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r)$$

l'equazione di KS viene scritta come

$$h_s |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

che è giusto una equazione efficace dove non compare il termine bi-elettronico, e può quindi essere assimilata all'equazione del sistema non interagente, la cui densità è assunta essere la stessa del sistema interagente. Il potenziale monoelettronico che realizza questa condizione è perciò

$$v_s(r) = v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \quad (66)$$

Gli orbitali sono detti orbitali di Kohn-Sham o anche orbitali ausiliari, volendo intendere che essi sono oggetti matematici che hanno il solo scopo di rappresentare la densità. Da notare che, ancora in analogia col metodo di HF, l'energia finale non è la somma delle energie orbitali ε_i (come sarebbe se il sistema fosse realmente non interagente) ma assume l'espressione

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle + E_{xc}[\rho] \end{aligned}$$

L'energia può anche essere espressa in funzione delle energie orbitali ε_i separando i termini di h_s non dipendenti dalla densità

$$\langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v | \varphi_i \rangle = \varepsilon_i - \langle \varphi_i | v_J + v_{xc} | \varphi_i \rangle$$

che sostituita nella precedente dà luogo a

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle + E_{xc}[\rho] - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | v_{xc} | \varphi_i \rangle \quad (67)$$

$$= E_s - J[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int dr \rho(r) v_{xc}(r) \quad (68)$$

in cui la somma delle energie orbitali rappresenta l'energia del sistema non interagente E_s **la cui densità, ma non l'energia, è la stessa di quello interagente.**

Nel metodo di KS la complessità del problema è spostata nel funzionale E_{xc} che, oltre all'interazione quantistica tra gli elettroni, contiene anche il termine $T - T_s$. L'essenza del metodo di KS è proprio quello di calcolare T_s attraverso gli orbitali ausiliari, sperando che ciò costituisca una buona stima dell'esatta energia cinetica. È abbastanza difficile derivare delle relazioni quantitative tra T e T_s ; ciò che si può ragionevolmente dire è che nella matrice densità esatta (diversa da quella di KS) saranno parzialmente occupati anche orbitali ad alta energia cui corrisponde un'elevata energia cinetica, per cui vale la disuguaglianza

$$T_s[\rho] \leq T[\rho]$$

Alcuni calcoli eseguiti per sistemi semplici hanno mostrato che per l'atomo He $T - T_s$ vale 1.0 eV mentre per Be vale 2.0 eV. Questi valori sono piuttosto grandi dato che sono dello stesso ordine della energia di correlazione e lasciano supporre che l'ipotesi che T_s sia una buona approssimazione di T non è molto fondata.

In conclusione possiamo riassumere il metodo di Kohn-Sham nel modo seguente.

- Con l'uso degli orbitali di KS l'energia cinetica T_s è calcolata esattamente per la $\rho_s(r, r')$ che è uguale alla ρ solo per gli elementi diagonali. T_s è presumibilmente la parte dominante di T .

- Le equazioni di KS sono simili alle equazioni di HF: esse contengono $v_s(r)$ che è un potenziale locale generale. Sono quindi computazionalmente risolvibili. Le equazioni di HF contengono invece dei termini non locali (scambio) che non si ritrovano nello schema di KS.
- Lo schema di KS è esatto in principio, ma il problema dell'esatta energia cinetica è trasferito al funzionale E_{xc} la cui esatta espressione è tuttora sconosciuta. Gli effetti della correlazione e dello scambio possono essere inseriti in v_{xc} attraverso vari livelli di approssimazione che sono andati migliorando col passare del tempo.
- Le equazioni ricavate sono più semplici per gusci chiusi dove v_{xc} non dipende dallo spin e le equazioni per gli spin orbitali α sono identiche a quelle per i β . Il metodo può essere esteso a sistemi con eccesso di spin in modo analogo allo Unrestricted HF; in questo caso $v_{xc}^\alpha \neq v_{xc}^\beta$.
- In termini rigorosi gli orbitali di KS non hanno alcun particolare significato fisico; sono solo un mezzo per ottenere la giusta densità $\rho_s = \rho$ e la esatta Ψ_s , ma non la esatta Ψ . In pratica si è notato che per sistemi usuali essi sono assai simili a quelli di HF e se ne è fatto un uso assai più esteso, anche se in assenza di una rigorosa giustificazione teorica.
- Tenere ben presente che nel metodo di KS si trova una Ψ_s che è **diversa** dalla esatta Ψ . Infatti si è dimostrato che le matrici densità derivanti da Ψ_s e Ψ sono necessariamente diverse. Non ci sono elementi per poter asserire che la matrice densità di KS sia una buona approssimazione di quella esatta. Ciò che si può dire è che la funzione densità di KS può essere uguale a quella esatta se la forma del funzionale $E_{xc}[\rho]$ è nota esattamente, sempre che l'ipotesi di Kohn-Sham sia corretta.

5.2 Il concetto di potenziale chimico

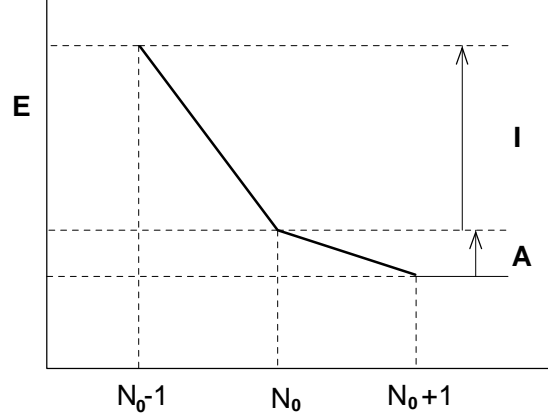
La formulazione variazionale del DFT (dal secondo teorema di HK) conduce alla equazione di Eulero che esprime la condizione di stazionarietà del funzionale dell'energia rispetto alla densità (54,55)

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \{E_v[\rho] - \mu (\int \rho(r) dr - N)\} = 0 \quad (69)$$

$$\frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho(r)} + v(r) = \mu \quad (70)$$

in cui N è il numero di elettroni del sistema, che corrisponde ovviamente ad un numero intero. Il funzionale Si può pensare di estendere il dominio di definizione $F_{HK}[\rho]$ è quindi implicitamente definito per numeri interi. Questo appare particolarmente evidente se si considerano le formule (49,50) in cui il funzionale è (implicitamente !) definito attraverso la funzione d'onda antisimmetrica dello stato fondamentale.

Si può pensare di estendere il dominio di definizione del funzionale dell'energia a valori di N non interi, ovvero che il numero di elettroni sia una variabile continua. Naturalmente ciò deve essere fatto alla luce delle (49,50) e bisogna verificare che tale operazione sia corretta e non abbia come riferimento sistemi fisicamente assurdi con un numero non intero di elettroni.



Una densità che contiene un numero non intero di elettroni può essere definita nel modo seguente

$$\rho_\omega(r) = (1 - \omega) \rho_{N_0}(r) + \omega \rho_{N_0+1}(r) \quad (71)$$

in cui il dominio della variabile continua ω va da 0 (sistema reale con N_0 elettroni) a 1 (sistema reale con $N_0 + 1$ elettroni). N_0 è quindi un numero intero. Supponendo che il numero N_0 corrisponda al sistema neutro si verifica che ω permette di passare con continuità dalla densità del sistema neutro a quella dell'anione. Ciò si verifica facilmente integrando la densità appena scritta

$$\int dr \rho_\omega(r) = (1 - \omega) N_0 + \omega (N_0 + 1) = N_0 + \omega = N \quad (72)$$

ove appare che N è una variabile continua. È fin troppo chiaro che la densità (71) non corrisponde a quella di nessun sistema reale.

Un funzionale adatto a densità di questo tipo viene definito come

$$F_c[\rho_\omega] = (1 - \omega) \langle \Psi^{N_0} | T + W | \Psi^{N_0} \rangle + \omega \langle \Psi^{N_0+1} | T + W | \Psi^{N_0+1} \rangle \quad (73)$$

in modo del tutto formale. Si noti che i singoli termini sono definiti per sistemi reali fisicamente accettabili e corrispondano rispettivamente a F_{HK} del sistema neutro e del suo anione. L'energia corrispondente è

$$E_v[\rho_\omega] = F_c[\rho_\omega] + (1 - \omega) \int dr v(r) \rho_{N_0}(r) + \omega \int dr v(r) \rho_{N_0+1}(r) \quad (74)$$

$$= (1 - \omega) E_v[\rho_{N_0}] + \omega E_v[\rho_{N_0+1}] \quad (75)$$

$$= (1 - \omega) E_v^{N_0} + \omega E_v^{N_0+1} \quad (76)$$

Questa funzione, definita nel dominio $\{N_0 \div N_0 + 1\}$, è una retta che congiunge E^{N_0} con E^{N_0+1} come nella figura seguente.

Supponiamo adesso di aver risolto l'equazione di Eulero

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho_N} = \mu(N) \quad (77)$$

per qualsiasi valore di ω (e quindi anche di N) e di conoscere l'energia. È evidente che il potenziale chimico dipende dal numero di elettroni. In pratica si tratta di risolvere il problema

per N_0 e per $N_0 + 1$ elettroni. In pratica è sufficiente risolvere il problema per un numero intero di elettroni ed applicare la (76). Vogliamo dimostrare che la quantità μ che compare nella equazione di Eulero (77) è proprio il potenziale chimico così come viene definito in termodinamica (con la ovvia eliminazione dell'entropia)

$$\frac{\delta E_v}{\delta N} = \frac{\delta E_v}{\delta \omega} = \mu(N) \quad (78)$$

per N che assume valori continui nel dominio $\{N_0 \div N_0 + 1\}$. Prendiamo la variazione di E_v

$$\delta E_v = \int dr \left(\frac{\delta E_v}{\delta \rho} \right) \delta \rho \quad (79)$$

e, in accordo con la (14), la derivata cercata è

$$\frac{\partial E_v}{\partial N} = \int dr \left(\frac{\delta E_v}{\delta \rho_N} \right) \left(\frac{\partial \rho_N}{\partial N} \right) \quad (80)$$

$$= \mu \int dr \left(\frac{\partial \rho_N}{\partial \omega} \right) \quad (81)$$

$$= \mu \int dr (\rho_{N+1} - \rho_N) \quad (82)$$

$$= \mu \quad (83)$$

Questo risultato dimostra la relazione seguente

$$\frac{\partial E_v}{\partial N} = \frac{\delta E_v}{\delta \rho_N} = \mu \quad (84)$$

ovvero che il moltiplicatore di Lagrange nella equazione di Eulero è proprio il potenziale chimico.

Dalle equazione (76) si ricava facilmente il potenziale chimico nel dominio $\{N_0 \div N_0 + 1\}$ vale

$$\mu = \frac{\partial E_v}{\partial N} = E_v^{N_0+1} - E_v^{N_0} = -A \quad (85)$$

dove A è l'affinità elettronica del sistema. Ripetendo gli stessi ragionamenti nel dominio $\{N_0 - 1 \div N_0\}$, cioè con una particella in meno, si ricava, in modo analogo al precedente il valore del potenziale chimico

$$\mu = \frac{\partial E_v}{\partial N} = E_v^{N_0} - E_v^{N_0-1} = -I \quad (86)$$

per cui appare chiaro che μ ha una discontinuità in corrispondenza di numeri interi di elettroni. Nella figura sopra vengono riportati degli andamenti ragionevoli per le energie del catione, sistema neutro ed anione, insieme con la affinità elettronica A ed il potenziale di ionizzazione I . Come si vede la pendenza della curva cambia repentinamente al passaggio attraverso N_0 in accordo con le formule del potenziale chimico sopra.

Vista la discontinuità del potenziale chimico si può calcolare il potenziale chimico medio nel range $\{N_0 - 1 \div N_0 + 1\}$ che risulta essere

$$\bar{\mu} = -\frac{I + A}{2} \quad (87)$$

È interessante confrontare questo risultato con la definizione di elettronegatività χ_M dovuta a Mulliken

$$\chi_M = \frac{I + A}{2} \quad (88)$$

da cui appare che il potenziale chimico equivale alla elettronegatività col segno cambiato. Questo risultato è abbastanza interessante in quanto mette in relazione l'aspetto variazionale del metodo DFT con una importante quantità della chimica, come la elettronegatività di Mulliken.

5.3 Teorema di Janak

Una qualsiasi funzione densità può essere espressa attraverso gli orbitali naturali, nel modo seguente

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (89)$$

dove la sommatoria è estesa al set completo di spin orbitali e gli n_i sono i cosiddetti numeri di occupazione ($0 \leq n_i \leq 1$). Esattamente come nel caso di un singolo determinante di Slater, nel metodo di KS i numeri di occupazione sono

$$n_i = 1 \quad i \leq N \quad (90)$$

$$n_i = 0 \quad i > N \quad (91)$$

Anche l'energia totale può essere scritta in modo analogo

$$E = \sum_i n_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v \right| \varphi_i \right\rangle + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (92)$$

dove i numeri di occupazione compaiono implicitamente anche nei funzionali J e E_{xc} . Supponiamo adesso che i numeri di occupazione possano essere considerati delle variabili continue nel dominio $[0 \div 1]$. Vogliamo calcolare la derivata dell'energia rispetto ad uno di questi numeri di occupazione

$$\frac{\partial E}{\partial n_k} = \left\langle \varphi_k \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v \right| \varphi_k \right\rangle + \int dr \left(\frac{\delta(J + E_{xc})}{\delta\rho} \right) \left(\frac{\partial\rho}{\partial n_k} \right) \quad (93)$$

dove si è applicata la regola della catena estesa al caso dei funzionali (vedi formula 14). La parte dentro l'integrale è nota, per cui si ottiene

$$\frac{\partial E}{\partial n_k} = \left\langle \varphi_k \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v \right| \varphi_k \right\rangle + \int dr (v_J + v_{xc}) |\varphi_k(r)|^2 \quad (94)$$

$$= \left\langle \varphi_k \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + v_J + v_{xc} \right| \varphi_k \right\rangle \quad (95)$$

$$= \varepsilon_k \quad (96)$$

Se adesso consideriamo lo spin orbitale corrispondente al più alto autovalore tra gli orbitali occupati φ_H (dove l'indice H sta per HOMO) si ha

$$E^N - E^{N-1} = \int_0^1 dn_H \left(\frac{\partial E}{\partial n_H} \right) \quad (97)$$

Se consideriamo che la derivata sia costante nell'intervallo n_H che va da 0 a 1, e sfruttiamo il risultato precedente si ottiene

$$E^{N-1} - E^N = -\varepsilon_H \quad (98)$$

che è l'analogo del teorema di Koopman nel caso del metodo DFT. Il valore dell'energia orbitale dello HOMO costituisce quindi una stima (entro le approssimazioni fatte) del potenziale di ionizzazione della molecola in esame.

6 L'approssimazione Locale della Densità nel metodo di Kohn-Sham

6.1 Local Density Approximation (KS-LDA)

L'approssimazione locale della densità (Local Density Approximation, LDA) assume che il funzionale E_{xc} per un sistema non uniforme (ovvero ρ non costante) possa essere ottenuta applicando i risultati validi per il gas elettronico uniforme ($\rho = \text{cost}$) anche a densità che non sono costanti nello spazio. Nella LDA il funzionale E_{xc} viene scritto nella forma seguente

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int f(\rho) dr$$

Si immaginano delle cellette piccolissime, si suppone che la densità sia costante in ciascuna di esse, e per ognuna si ricava un'espressione per l'energia, che si esprime attraverso la funzione $f(\rho)$. Quindi si sommano tali contributi su tutto lo spazio e si ricava un'espressione per il sistema non uniforme. Il tipo di approccio è analogo a quello di Thomas-Fermi. Questo modello estremamente semplificato è giustificato per sistemi con densità che cambiano lentamente nello spazio, ovvero che hanno piccole derivate spaziali.

Dato che nella LDA si ricavano espressioni valide per $\rho = \text{cost}$, nei funzionali non compare $\nabla\rho$ che vale ovviamente zero per il gas elettronico uniforme. Tali funzionali sono perciò LOCALI nel senso che non dipendono dalle derivate di ρ . Vedremo nella prossima sezione che per migliorare l'approssimazione LDA, il modo più naturale è di inserire nel funzionale E_{xc} una dipendenza da $\nabla\rho$, in altre parole di usare funzionali non locali.

Con il metodo di KS la densità viene espressa attraverso degli orbitali che permettono di valutare l'energia cinetica attraverso $T_s[\rho]$. Il problema di ottenere una buona approssimazione per l'energia viene quindi trasferito a E_{xc} che costituisce la scelta determinante del metodo. La forma funzionale dell'energia di scambio + correlazione è

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int dr \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(r)$$

dove $\varepsilon_{xc}(\rho)$ esprime l'energia di scambio + correlazione per particella, nell'approssimazione del gas omogeneo. $\varepsilon_{xc}(\rho)$ è anche detta *densità di energia* di scambio + correlazione. Il corrispondente potenziale è

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\varepsilon_{xc} \rho) = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

che viene inserito nelle equazioni di KS

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + v_J(r) + v_{xc}^{LDA}(r) \right] |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad i = 1 \dots N$$

che, una volta risolte in modo autoconsistente, danno luogo alle soluzioni chiamate KS-LDA.

Anche se la distinzione tra scambio e correlazione non è giustificata da nessuna base teorica, è usuale separare la densità di energia in due contributi con la conseguenza che anche il risultante

potenziale risulta suddiviso in due contributi

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xc}(\rho) &= \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \\ E_{xc}^{LDA}[\rho] &= \int dr \varepsilon_x(\rho) \rho(r) + \int dr \varepsilon_c(\rho) \rho(r) = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \\ v_x(r) &= \frac{\delta E_x^{LDA}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_x(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_x(\rho)}{\partial \rho} \\ v_c(r) &= \frac{\delta E_c^{LDA}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_c(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_c(\rho)}{\partial \rho}\end{aligned}$$

Per lo scambio si considera l'espressione di Dirac

$$\varepsilon_x(\rho) = -C_x \rho^{1/3}(r) \quad C_x = (3/4) (3/\pi)^{1/3}$$

che è esatta per il gas omogeneo di elettroni ($\rho = \text{cost}$). Per l'energia di correlazione non esiste un'espressione esatta neppure per il gas omogeneo, ma sono state trovate delle espressioni adatte per densità basse o densità elevate. Non è stato trovato alcun funzionale che dia risultati accurati per densità che cambiano rapidamente come nel caso di molecole. L'espressione più usata è dovuta a Vosko, Wilk e Nusair (VWN) ed è piuttosto complicata. Non viene qui riportata.

Un discorso a parte merita il metodo $X\alpha$ proposto da Slater nel 1951 (detto anche metodo Hartree-Fock-Slater, HFS) e concepito per semplificare le equazioni di HF mediante una semplificazione del termine di scambio. Nel metodo $X\alpha$ si trascura ε_c e si considera solo ε_x usando la formula di Dirac lievemente modificata con il parametro α

$$v_{X\alpha}(r) = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(r)$$

che per $\alpha = 2/3$ equivale esattamente al potenziale di Dirac. Empiricamente si è usato $\alpha = 1$, ma α può essere considerato come un parametro aggiustabile. Per esempio per atomi si è visto che $\alpha \approx 0.75$ dà luogo ai migliori risultati.

CONCLUSIONI: la approssimazione LDA non è adatta per calcoli accurati, dato che non dà risultati migliori del metodo HF. Per migliorare i risultati occorre introdurre funzionali non locali per E_{xc} , che includano le derivate spaziali della densità.

6.2 Local Spin Density Approximation

Nella trattazione precedente abbiamo usato la funzione densità sommata sugli spin

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r)$$

senza interessarci delle singole densità di spin ρ^α e ρ^β . Sappiamo che $\rho^\alpha(r) dr$ e $\rho^\beta(r) dr$ rappresentano la probabilità di trovare un qualsiasi elettrone rispettivamente con spin α e β , in un volumetto spaziale dr attorno a r . Esse sono normalizzate al numero di elettroni α e β (N_α e N_β), rispettivamente. Nel caso di gusci chiusi, insieme a $N_\alpha = N_\beta$, si avrà pure $\rho^\alpha(r) = \rho^\beta(r)$ per cui $\rho(r) = 2\rho^\alpha(r)$ e si può lavorare indifferentemente con una qualsiasi delle densità appena descritte.

Nel caso invece in cui il numero di elettroni α e β non sia lo stesso ($N_\alpha \neq N_\beta$) oppure al potenziale esterno $v(r)$ venga aggiunto un campo magnetico, che interagisce in modo differenziato con gli elettroni aventi spin α o spin β , sarà necessario considerare separatamente la ρ^α e la ρ^β che in generale saranno funzioni diverse l'una dall'altra. Alternativamente si può anche lavorare con

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \\ q(r) &= \rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)\end{aligned}$$

Questa generalizzazione della teoria, o meglio delle equazioni di Kohn-Sham, analoga al passaggio dalle equazioni RHF a UHF, viene detta Spin Density Functional Theory. Usando funzionali locali si parla di Local Spin Density Approximation (LSDA). Questa estensione si basa sull'ipotesi che le due densità di spin sono tutto ciò che è necessario per descrivere le proprietà di un sistema a molti elettroni, in presenza di gusci aperti o campi magnetici.

Nel caso di gusci aperti l'energia totale nello schema di KS si può scrivere come

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha + \rho^\beta] + V[\rho^\alpha + \rho^\beta] + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$$

in cui i funzionali dipendono dalle densità di spin in due diverse modi. Infatti, mentre T_s , V e J dipendono dalla somma delle densità di spin, E_{xc} dipende separatamente da ciascuna di esse. Infatti E_{xc} deve includere anche i contributi di scambio che sono attivi solo tra spin-orbitali con lo stesso spin. Notare che a causa della sua non linearità in ρ , $J[\rho^\alpha + \rho^\beta] \neq J[\rho^\alpha] + J[\rho^\beta]$. Per i funzionali T_s e V si può fare un ulteriore passaggio ricordando che essi sono lineari in ρ

$$\begin{aligned}V[\rho^\alpha + \rho^\beta] &= V[\rho^\alpha] + V[\rho^\beta] \\ T_s[\rho^\alpha + \rho^\beta] &= T_s[\rho^\alpha] + T_s[\rho^\beta]\end{aligned}$$

L'energia può essere quindi scritta in modo più diretto in funzione delle due densità di spin

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha] + T_s[\rho^\beta] + V[\rho^\alpha] + V[\rho^\beta] + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (99)$$

Le densità sono espresse secondo KS come

$$\rho^\alpha(r) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\varphi_{i\alpha}(r)|^2 \quad \rho^\beta(r) = \sum_{i=1}^{N_\beta} |\varphi_{i\beta}(r)|^2$$

e le equazioni di Kohn-Sham che derivano dalle equazioni $\delta E/\delta\rho^\alpha = \mu_\alpha$ e $\delta E/\delta\rho^\beta = \mu_\beta$ saranno evidentemente diverse per gli spin-orbitali α e β

$$\begin{aligned}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s^\alpha(r)\right]|\varphi_{i\alpha}\rangle &= \varepsilon_i^\alpha|\varphi_{i\alpha}\rangle \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s^\beta(r)\right]|\varphi_{i\beta}\rangle &= \varepsilon_i^\beta|\varphi_{i\beta}\rangle\end{aligned}$$

a causa del fatto che i potenziali efficaci sono diversi

$$\begin{aligned}v_s^\alpha(r) &= v(r) + v_J[\rho](r) + v_{xc}^\alpha[\rho^\alpha, \rho^\beta](r) \\ v_s^\beta(r) &= v(r) + v_J[\rho](r) + v_{xc}^\beta[\rho^\alpha, \rho^\beta](r)\end{aligned}$$

e devono essere risolte simultaneamente dato che sono ovviamente accoppiate. Per sistemi con eccesso di spin $v_{xc}^\alpha = \delta E_{xc}/\delta\rho^\alpha$ sarà diverso da $v_{xc}^\beta = \delta E_{xc}/\delta\rho^\beta$.

6.2.1 Approssimazione per lo scambio nella LSDA

Il problema che ci troviamo ad affrontare è di generalizzare il funzionale di Dirac a densità polarizzate di spin. Partiamo dalla energia di scambio del singolo determinante che vale per densità polarizzate e non ($SD =$ singolo determinante)

$$\begin{aligned} E_x^{SD} &= -\frac{1}{2} \sum_{ij}^N \int dx_1 \int dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_j^*(x_2) \varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2) / r_{12} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\sum_{ij}^{N_\alpha} + \sum_{ij}^{N_\beta} \right) \int dr_1 \int dr_2 \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_j(r_1) \varphi_i(r_2) / r_{12} \\ &= -\frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \{ |\rho^{\alpha\alpha}(r_1, r_2)|^2 + |\rho^{\beta\beta}(r_1, r_2)|^2 \} / r_{12} \end{aligned}$$

L'integrazione sullo spin riduce la doppia sommatoria agli orbitali con lo stesso spin. La somma su ciascun indice comprende il prodotto di un orbitale in r_1 per lo stesso orbitale in r_2 . Questa è la matrice densità, necessaria per calcolare il valor medio di operatori non locali come lo scambio. Il risultato importante è che l'energia di scambio viene dal contributo separato delle due matrici densità di spin. In forma compatta si può scrivere

$$E_x^{SD} [\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x^{SD} [\rho^\alpha] + E_x^{SD} [\rho^\beta]$$

Sfortunatamente il funzionale di Dirac, dove compare la somma delle due densità di spin elevato alla potenza $4/3$, non si presta facilmente ad essere espresso come somma di due contributi separati. Per risolvere questo problema ed estendere il funzionale di Dirac al caso $N_\alpha \neq N_\beta$, si modifica lievemente il funzionale, in modo che il contributo di ρ^α e di ρ^β elevate a $4/3$ compaia separatamente

$$E_x^{LSD} = -A C_x \int dr \left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right]$$

e dove la costante A viene determinata in modo che nel caso $\rho^\alpha = \rho^\beta$, il funzionale esteso coincida col funzionale originale di Dirac. Tradotto in formule si eguagliano i due funzionali

$$\begin{aligned} E_x^{LSD} [\rho^\alpha, \rho^\beta] &= E_x^D [\rho^\alpha + \rho^\beta] \\ -A C_x \int dr \left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] &= -C_x \int dr (\rho^\alpha + \rho^\beta)^{4/3} \end{aligned}$$

che nel caso $\rho^\alpha = \rho^\beta$

$$2A \int dr (\rho^\alpha)^{4/3} = 2^{4/3} \int dr (\rho^\alpha)^{4/3}$$

da cui si ricava il valore della costante $A = 2^{1/3}$, che ci permette di scrivere il funzionale di scambio adottato nella LSDA

$$E_x^{LSD} [\rho^\alpha, \rho^\beta] = -2^{1/3} C_x \int \left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] dr$$

dove le due densità di spin ρ^α e ρ^β contribuiscono separatamente. I potenziali efficaci saranno quindi diversificati per i due spin

$$v_x^\alpha(r) = \frac{\delta E_x^{LSD}}{\delta \rho^\alpha} = -\frac{4}{3} 2^{1/3} C_x (\rho^\alpha)^{1/3} \quad v_x^\beta(r) = \frac{\delta E_x^{LSD}}{\delta \rho^\beta} = -\frac{4}{3} 2^{1/3} C_x (\rho^\beta)^{1/3}$$

ed il potenziale (attrattivo) di scambio per un elettrone dipende solo dalla densità degli elettroni con lo stesso spin. Il potenziale efficace per gli orbitali α nell'equazione di KS sarà quindi

$$v_s^\alpha(r) = v(r) + v_J(r) - (4/3) 2^{1/3} C_x (\rho^\alpha)^{1/3} + \delta E_c / \delta \rho^\alpha$$

6.2.2 Approssimazioni per la correlazione nella LSDA

Nel caso dell'energia di correlazione non è possibile decomporre $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ in somma di contributi separati poiché la correlazione elettronica si esercita anche tra elettroni di diverso spin. Ricordiamo che E_c deve contenere la parte di W che non è contemplata in $J[\rho]$ ed in $E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ con l'aggiunta della correzione all'energia cinetica $T - T_s$:

$$E_c = W - J - E_x + T - T_s$$

Come già accennato precedentemente, non si conosce il funzionale esatto di correlazione per il gas omogeneo di elettroni.

6.2.3 Conclusioni sulla LSDA

Anche nella LSDA esiste una versione $X\alpha$ in cui $\varepsilon_c = 0$ ed il parametro α di $E_x^{LSD}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ viene aggiustato empiricamente in base a dati sperimentali o risultati teorici molto accurati. Questo metodo è stato assai usato fino agli anni '80 e, considerando la sua semplicità (è stato proposto per semplificare le equazioni di Fock) ha dato risultati decorosi. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che l'energia di correlazione è ben più piccola della energia di scambio (almeno un ordine di grandezza). Questo si può vedere dalla tabella seguente, che riporta queste quantità per alcuni atomi, insieme con la loro energia di correlazione sperimentale $E_c(\text{exp}) = E(\text{esatta non relativistica}) - E^{HF}$.

	E_x^{LSD} (eV)	E_x^{HF} (eV)	E_c^{LSD} (eV)	$E_c(\text{exp})$ (eV)
He	-23	-28	-3.0	-1.1
Ne	-297	-329	-19.9	-10.4
Ar	-756	-821	-38.4	-19.9

Si nota che E_x risulta sottostimata dalla LDA, mentre E_c è il doppio di quella sperimentale. Ricordiamo però che la separazione scambio - correlazione non è rigorosa e ciò che è importante ai fini pratici è la loro somma.

Con la tecnica LSDA si può estendere il metodo DFT al trattamento di
 proprietà magnetiche delle molecole
 accoppiamenti spin-orbita
 sistemi a guscio aperto
 dissociazioni molecolari (in analogia col metodo UHF)

6.2.4 Esempio: Interazione con un campo magnetico nella LSDA

Nel caso in cui una molecola con $N_\alpha \neq N_\beta$ sia immersa in un campo magnetico, considerando solo l'interazione con i momenti magnetici originati dagli spin elettronici, al potenziale esterno deve essere aggiunto un opportuno termine che interagisce in modo differenziato con gli elettroni con spin α o β . Trascurando anche le interazioni magnetiche tra gli elettroni, l'hamiltoniana del sistema è

$$H = T + V + W + 2\beta_e \sum_{i=1}^N \vec{B}(r_i) \cdot \vec{S}_i$$

con $\beta_e = e\hbar/2mc =$ magnetone di Bohr $= 5.788 \times 10^{-5}$ eV/T. L'ultimo termine rappresenta l'interazione tra il campo magnetico ed il dipolo magnetico generato dal momento angolare

associato allo spin elettronico. Per semplificare la discussione prendiamo \vec{B} allineato lungo l'asse z : $\vec{B} = \{0, 0, b(r)\}$. Con questa scelta il termine magnetico si semplifica in

$$\hat{B} = 2\beta_e \sum_{i=1}^N \vec{B}(r_i) \cdot \vec{S}_i = 2\beta_e \sum_{i=1}^N b(r_i) s_{zi}$$

In armonia con la filosofia DFT, cerchiamo adesso il valore di attesa di questo termine in modo da poter scrivere il corretto funzionale per la energia di interazione magnetica.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle &= 2\beta_e \langle \Psi | \sum_{i=1}^N b(r_i) s_{zi} | \Psi \rangle \\ &= 2\beta_e \int d\sigma \int dr b(r) s_z \rho(r\sigma) \\ &= 2\beta_e \int d\sigma \int dr b(r) s_z [\rho(r\alpha) + \rho(r\beta)] \\ &= 2\beta_e \int d\sigma \int dr b(r) \left[\frac{1}{2} \rho(r\alpha) - \frac{1}{2} \rho(r\beta) \right] \\ &= 2\beta_e \int dr b(r) \left[\frac{1}{2} \rho^\alpha(r) - \frac{1}{2} \rho^\beta(r) \right] \\ &= \beta_e \int dr b(r) \rho^\alpha(r) - \beta_e \int dr b(r) \rho^\beta(r) \end{aligned}$$

in cui abbiamo definito, come usuale, $\rho^\alpha(r) = \int d\sigma \rho(r\alpha)$ e $\rho^\beta(r) = \int d\sigma \rho(r\beta)$. Definendo il funzionale totale $B[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle$ ed il funzionale parziale $B[\rho] = \beta_e \int dr b(r) \rho(r)$, che sono lineari nella densità, si può scrivere

$$B[\rho^\alpha, \rho^\beta] = B[\rho^\alpha] - B[\rho^\beta]$$

Nello schema di KS l'energia totale si potrà scrivere aggiungendo alla (99) i due funzionali magnetici

$$\begin{aligned} E[\rho^\alpha, \rho^\beta] &= T_s[\rho^\alpha] + T_s[\rho^\beta] + V[\rho^\alpha] + V[\rho^\beta] + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] \\ &\quad + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] + B[\rho^\alpha] - B[\rho^\beta] \end{aligned}$$

Dato che

$$\frac{\delta B}{\delta \rho} = \beta_e b(r)$$

i potenziali effettivi che compaiono nelle due equazioni di Kohn-Sham per gli spin orbitali α e β andranno così modificati

$$\begin{aligned} v_s^\alpha(r) &= v(r) + v_J(r) - C'_x(\rho^\alpha)^{1/3} + \delta E_c / \delta \rho^\alpha + \beta_e b(r) \\ v_s^\beta(r) &= v(r) + v_J(r) - C'_x(\rho^\beta)^{1/3} + \delta E_c / \delta \rho^\beta - \beta_e b(r) \end{aligned}$$

In questo modo si può calcolare l'energia in presenza di un campo magnetico e studiare le proprietà magnetiche delle molecole.

7 La correzione per l'auto interazione (Self Interaction Correction: SIC)

Una delle principali differenze tra una densità elettronica quantistica e una distribuzione di carica classica, sta nella entità dell'auto interazione (self interaction, SI). Infatti un elettrone

interagisce con tutti gli altri ma non con se stesso per cui, avendo una densità di N particelle, il giusto numero di interazioni corrisponde al numero di coppie di elettroni senza ripetizione e scala come N^2 , precisamente vale $N(N-1)/2$. Il numero di auto-interazioni sarà invece proporzionale a N per cui, per una densità macroscopica (per es. $N = 10^{20}$), la frazione del numero di autointerazioni rispetto al giusto numero di interazioni è trascurabile. Questo giustifica il fatto che in fisica classica, nelle densità macroscopiche è del tutto lecito trascurare gli effetti quantistici determinati dal fatto che la carica è quantizzata. Per una densità molecolare invece questo problema è rilevante e le autointerazioni meritano di essere attentamente considerate, perchè possono avere effetti importanti.

Nel metodo di HF, in cui si approssima la funzione d'onda con un singolo determinante di Slater, ma si mantiene la corretta antisimmetria della funzione d'onda, questo requisito risulta soddisfatto in modo naturale. L'energia di repulsione inter-elettronica e le equazioni di Fock sono, rispettivamente

$$E_{HF}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N [\langle km|km\rangle - \langle km|mk\rangle] \quad \left(h + \sum_m^N (J_m - K_m) \right) \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$$

In entrambe accade che per $k=m$ (interazione di due elettroni nello stesso spin-orbitale o di un elettrone con se stesso) il termine coulombiano viene cancellato dal termine di scambio. Nel metodo di Hartree in cui la funzione d'onda è un prodotto di spin orbitali per cui l'antisimmetria della funzione d'onda non è contemplata, questa cancellazione non avviene, e nelle equazioni il termine spurio viene eliminato ad-hoc

$$E_H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{m \neq k}^N \langle km|km\rangle \quad \left(h + \sum_{m \neq k}^N J_m \right) \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$$

col risultato che ogni spin orbitale soddisfa ad una propria specifica equazione. Con tale correzione il corretto numero di interazioni è $N(N-1)/2$ ovvero tutte le coppie di elettroni senza ripetizione.

Nel metodo DFT la situazione è più complicata perché l'energia elettrostatica classica include il termine coulombiano

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(r_1) \rho(r_2) / r_{12} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \langle km|km\rangle$$

che è lo stesso del metodo di Hartree senza la correzione ad-hoc. J comprende in tutto $N^2/2$ interazioni, delle quali $N/2 = (N^2 - N(N-1))/2$ sono interazioni spurie, cioè fisicamente non accettabili. Questo difetto non giunge inaspettato dato che abbiamo definito il funzionale J come l'energia inter-elettronica classica, dove l'autointerazione è presente anche se risulta trascurabile per densità macroscopiche. Nel metodo DFT compare anche il funzionale E_{xc} , che nella sua forma esatta dovrebbe cancellare i termini spuri contenuti in J . Sfortunatamente l'esatto funzionale dell'energia di scambio-correlazione non è tuttora noto ed anche i funzionali più moderni riescono a realizzare solo una parziale cancellazione dei termini spuri, per cui l'energia finale risulta affetta da problemi di self-interaction.

Questa non precisa scalatura del numero di interazioni con il numero di elettroni diventa particolarmente critica nel caso per. es. di calcoli di energie di ionizzazione, dove il risultato

finale deriva da differenze di energia tra sistemi neutri e ionici, aventi quindi un diverso numero di elettroni, e perciò anche di auto interazioni. In questo e altri casi non ci possiamo aspettare cancellazioni efficaci dell'errore della SI. Vedremo successivamente che questo problema si riflette anche sull'andamento asintotico del potenziale efficace v_{xc} nelle equazioni di KS; cioè il comportamento del potenziale per una coordinata che diventa molto grande.

Le problematiche legate alla auto-interazione sono molto evidenti se si considera che per un sistema ad un solo elettrone

$$\rho(r) = |\varphi(r)|^2$$

il corrispondente $J[\rho]$ risulta (in modo disarmante) diverso da zero, mentre che il vero funzionale $W[|\varphi(r)|^2] = 0$. Questo problema era già ben noto a Fermi che nel 1934, insieme ad Amaldi, propose una semplice correzione al funzionale $J[\rho]$, per diminuire (non cancellare!) l'errore dovuto alla SI

$$J_{FA}[\rho] = \frac{N-1}{N} J[\rho]$$

dove il fattore correttivo si calcola dalla considerazione seguente

$$J_{FA} = \frac{\text{numero corretto di interazioni}}{\text{numero di interazioni in } J} J = \frac{N(N-1)/2}{N \cdot N/2} J = \frac{N-1}{N} J$$

Questa semplice correzione presenta la gradevole caratteristica che per $N = 1$ dà il risultato correttamente nullo, ma non risolve il problema alla radice, perché scala con un unico fattore TUTTE le interazioni presenti in J , incluse quelle spurie. Per esempio se consideriamo l'atomo Be (tabella sotto), appare chiaro che l'errore della SI certamente impedirà di ottenere risultati accurati, dato che si contemplanò 8 interazioni anziché 6, che è il giusto numero. Comunque la correzione di Fermi-Amaldi non risolve compiutamente il problema, dato che pesa eccessivamente le interazioni tra elettroni nello stesso orbitale, a danno delle interazioni 1s-2s. L'autointerazione è diminuita, ma non eliminata.

atomo Berillio, configurazione elettronica $(1s)^2(2s)^2$	
corretta interazione Coulombiana	correzione di Fermi-Amaldi
Num di interazioni = $4 \cdot 3/2 = 6$	Num di interazioni = $4 \cdot 4/2 = 8$
	Fattore correttivo = $3/4$
	senza correzione: $2J_{1s,1s} + 4J_{1s,2s} + 2J_{2s,2s}$
$J_{1s,1s} + 4J_{1s,2s} + J_{2s,2s}$	con correzione: $(3/2)J_{1s,1s} + 3J_{1s,2s} + (3/2)J_{2s,2s}$

Si potrebbe allora pensare di eseguire una correzione ad-hoc come nel metodo di Hartree, eliminando i termini spuri che compaiono in J , e scrivere

$$J^{SIC} = J[\rho] - \sum_{i=1}^N J[\rho_i] = J[\rho] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle ii|ii \rangle$$

ma purtroppo questo funzionale NON è un funzionale della densità. Infatti si può dimostrare che se eseguo una trasformazione unitaria degli orbitali, la densità ed il funzionale J non cambiano, mentre che il termine aggiuntivo dipende dalla particolare scelta degli orbitali. Sorge anche il problema che se viene eliminata la auto interazione direttamente in J , allora dovrei correggere anche il funzionale di scambio, in modo che non elimini neppure parzialmente una SI che non è più presente nel J^{SIC} . Appare perciò

evidente che questa strada non è percorribile.

7.1 La correzione alla SI di Perdew-Zunger

Un ragionamento simile ma più completo fu proposto da Perdew e Zunger (1981) partendo dalle seguenti considerazioni. Ricordando che per un singolo determinante è lo scambio che elimina la SI, si può considerare un singolo spin orbitale φ_i che origina una densità $\rho_i = |\varphi_i|^2$ e scrivere la condizione che deve essere soddisfatta affinché non sia inclusa alcuna SI

$$J[\rho_i] + E_x[\rho_i] = 0 \quad \text{condizione da soddisfare per } i = 1, \dots, N$$

È chiaro anche per la densità di un solo elettrone non c'è alcuna energia di correlazione ($E_c[\rho_i] = 0$) per cui possiamo pensare di eliminare la SI modificando solo il funzionale per lo scambio. Poiché nel DFT questo termine risulta diverso da zero, si può operare eliminando forzatamente il suo contributo all'energia. Il metodo consiste nel sostituire il funzionale di scambio con un funzionale modificato che sottrae, orbitale per orbitale, i termini spuri eventualmente presenti

$$E_x^{SIC}[\rho] = E_x[\rho] - \sum_{i=1}^N (J[\rho_i] + E_x[\rho_i]) \quad (100)$$

dove naturalmente $\rho = \sum_i \rho_i$. Il termine correttivo elimina per ogni spin orbitale il residuo di SI lasciato dal funzionale approssimato, dato che tratta di densità derivanti da un solo elettrone, per le quali non ha senso parlare di interazioni coulombiane e di scambio. Se E_x fosse il funzionale esatto, allora per ciascuna densità ρ_i , provvederebbe a cancellare completamente i termini di SI in J , ed il termine correttivo nella (100) sarebbe nullo. Questa correzione fa sì che il funzionale corretto $E_x^{SIC}[\rho]$ cancelli esattamente le autointerazioni in J per densità ρ_1 derivanti da un singolo elettrone

$$J[\rho_1] + E_x^{SIC}[\rho_1] = J[\rho_1] + E_x[\rho_1] - J[\rho_1] - E_x[\rho_1] = 0 \quad (101)$$

Da notare che poiché i funzionali sopra non sono lineari con ρ_i il termine correttivo coulombiano non è uguale al normale termine coulombiano: $\sum_i J[\rho_i] \neq J[\sum_i \rho_i] = J[\rho]$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int dr_1 \int dr_2 \rho_i(r_1) \rho_j(r_2) / r_{12}$$

$$\sum_i J[\rho_i] = \frac{1}{2} \sum_i \int dr_1 \int dr_2 \rho_i(r_1) \rho_i(r_2) / r_{12}$$

ed in particolare il secondo funzionale contiene solo i termini diagonali del primo, cioè include tutte le auto-interazioni contenute in $J[\rho]$. Una relazione analoga vale tra $E_x[\rho]$ e $\sum_i E_x[\rho_i]$ come per esempio nel funzionale di Dirac

$$E_x^D[\rho] = -C_x \int dr (\sum_i \rho_i)^{4/3} \quad (102)$$

$$\sum_i E_x^D[\rho_i] = -C_x \sum_i \int dr \rho_i^{4/3} \quad (103)$$

La complicazione nasce dal fatto che la correzione (100) **non è un funzionale della densità totale** e inoltre attribuisce necessariamente agli orbitali di KS non più un mero significato di

strumenti di lavoro per ottenere la densità, ma un significato analogo agli orbitali del singolo determinante. Quindi il modo corretto di scrivere la (100) è

$$E_x^{SIC}[\rho_1, \rho_2 \dots \rho_N] = E_x[\rho] - \sum_i (J[\rho_i] + E_x[\rho_i]) \quad (104)$$

Per esempio una trasformazione unitaria degli spin orbitali lascia inalterata la densità e quindi anche J ed E_x , mentre che ciò non vale per termini correttivi che considerano separatamente le densità dei singoli spin orbitali. Una conseguenza abbastanza incresciosa è che la derivata funzionale

$$\frac{\delta \sum_i J[\rho_i]}{\delta \rho}$$

non può essere definita, semplicemente perché il funzionale sopra non è un funzionale della densità totale. Invece, ricordando la (62), la sua variazione rispetto agli orbitali può essere definita e la derivata funzionale rispetto alle singole ρ_i esiste

$$\begin{aligned} \delta J &= 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta \varphi_i | v_J | \varphi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \int dr v_J \delta \rho_i \\ \delta \sum_i J[\rho_i] &= \frac{1}{2} 4 \sum_i \int dr_1 \delta \varphi_i(r_1) \varphi_i(r_1) \underbrace{\int dr_2 \varphi_i(r_2) \varphi_i(r_2) / r_{12}}_{v_J^i(r_1)} \\ &= 2 \sum_{i=1}^N \langle \delta \varphi_i | v_J^i | \varphi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \int dr v_J^i \delta \rho_i \end{aligned}$$

ma accade che il potenziale risultante contiene un riferimento all'orbitale stesso. Infatti mentre l'usuale termine v_J rappresenta il potenziale coulombiano generato dalla densità totale, v_J^i rappresenta il potenziale coulombiano dovuto alla sola densità ρ_i associata allo spin orbitale φ_i . La differenza sta nel fatto che nel secondo caso il potenziale v_J^i che agisce su uno spin orbitale dipende dalla sua stessa densità e non da quella totale. Il potenziale di KS andrà quindi ottenuto come derivata funzionale rispetto alle singole ρ_i con la conseguenza che si otterranno tante equazioni quanti sono gli spin orbitali, ovvero ogni spin orbitale deve soddisfare una particolare equazione di KS avente uno specifico potenziale di scambio. Utilizzando la (104) si ottiene il potenziale di scambio per lo spin orbitale φ_i

$$v_{x,i}^{SIC}(r) = \frac{\delta E_x^{SIC}}{\delta \rho_i(r)} = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho_i(r)} - v_J(r) - \frac{\delta E_x[\rho_i]}{\delta \rho_i(r)}$$

che unito agli altri termini del potenziale effettivo di KS genera N diverse equazioni tipo KS, una per ciascun spin-orbitale

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + v_J(r) + v_{x,i}^{SIC}(r) + v_c \right] |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

dove si è supposto che $E_{xc} = E_x + E_c$ e v_c è il potenziale di correlazione, inalterato rispetto alle equazioni di KS

$$v_c = \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho_i(r)} = \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho(r)} \frac{\partial \rho}{\partial \rho_i} = \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (105)$$

Quindi il vantaggio di avere un'unica equazione (65) per tutti gli orbitali viene meno.

Il metodo esposto per ovviare alla SI contenuta nei funzionali approssimati porta a delle correzioni significative dei risultati dei calcoli. Sembra che gli effetti più importanti riguardino gli orbitali interni, che mostrano integrali coulombiani numericamente più grandi. Con l'inclusione della SIC si ottiene anche il corretto andamento asintotico della densità di energia di scambio (vedi dopo). Il principale difetto è che ogni orbitale è autostato di un operatore diverso, per cui gli orbitali ottenuti non saranno ortogonali ed andranno forzatamente ortogonalizzati per ottenere una densità che integri al numero N di particelle e corrisponda allo stato fondamentale di un sistema non interagente (determ. di Slater). Il miglioramento dei risultati appare chiaro dai dati riportati nella tabella seguente

	energia di scambio (eV)			energia di correlazione (eV)		
	LSD	LSD+SIC	HF	LSD	LSD+SIC	exp
He	-23	-28	-28	-3.0	-1.5	-1.1
Ne	-298	-338	-329	-19.9	-11.4	-10.4
Ar	-756	-824	-821	-38.4	-22.3	-19.9

Va però detto che con l'avvento dei funzionali ibridi (vedi dopo) la SI è andata diminuendo e la stragrande maggioranza dei calcoli vengono eseguiti semplicemente ignorando il problema della auto interazione. Questa problematica viene comunque invocata ogni qualvolta il metodo DFT fornisce risultati fisicamente inaccettabili o palesemente inaccurati.

8 Oltre la Local Density Approximation

Negli anni ottanta ci fu un grande lavoro per cercare di superare l'approssimazione LDA che usa per l'energia di scambio il funzionale di Dirac (36)

$$E_x^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_x^D(r) dr \quad \varepsilon_x^D(r) = -C_x \rho^{1/3}(r) \quad (106)$$

Questo funzionale è esatto per il gas omogeneo di elettroni, ma in genere tende a sottostimare del 10% circa l'energia di scambio per atomi. Per esempio per l'atomo Ne il giusto valore di E_x è -329 eV mentre con il funzionale di Dirac si ottiene -298 eV con un errore notevole (circa 4-5 volte l'energia di legame della molecola H_2). Tra i vari difetti ha anche quello di non dar luogo al giusto comportamento asintotico. Negli anni 80 si è cercato di correggere il funzionale di Dirac passando da funzionali locali a funzionali non locali, ovvero funzionali in cui la densità di energia dipende sia dalla densità che dal suo gradiente: $\varepsilon(\rho, \nabla\rho)$. Questi metodi sono anche chiamati col nome di Generalized Gradient Approximation (GGA). Questa modifica rappresenta un miglioramento abbastanza naturale dato che per densità omogenee il gradiente è nullo, mentre non lo è per le usuali densità atomiche e molecolari.

Il risultato più accurato fu ottenuto da Becke in base ad alcuni ragionamenti tesi a correggere il cattivo andamento asintotico della densità di energia del funzionale di scambio di Dirac ε_x^D (106). Vediamo intanto in dettaglio quale deve essere il corretto comportamento asintotico della densità di energia. Si ricorda che con tale termine ci si riferisce al comportamento di una funzione quando la coordinata r diventa molto grande ed identifica punti lontani dalla zona molecolare.

8.1 Andamento asintotico della densità di energia

L'esatta espressione dell'energia inter-elettronica è

$$W = \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \frac{1}{r_{12}} \rho_2(r_1, r_2) \quad (107)$$

e la funzione densità a due corpi si può sempre scrivere come

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] \quad (108)$$

in cui tutta la complessità del sistema, inclusi gli effetti della buca di Coulomb (correlazione) e della buca di Fermi (antisimmetria), viene trasferita nella funzione h che viene detta *funzione di correlazione di coppia*. Sostituendo la (108) nella (107) si ottiene

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) + \frac{1}{2} \int dr_1 \rho(r_1) \int dr_2 \rho(r_2) h(r_1, r_2) / r_{12} \\ &= J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned}$$

Il primo termine è la repulsione Coulombiana classica mentre il secondo rappresenta l'energia di scambio-correlazione E_{xc} che qui è scritta in modo esatto (ignorando il problema di $T-T_s$). Nel metodo DFT la E_{xc} viene approssimata come funzionale della sola densità

$$E_{xc} = \int dr_1 \rho(r_1) \varepsilon_{xc}(r_1)$$

e confrontando con l'espressione sopra si ottiene l'espressione esatta della densità di energia

$$\varepsilon_{xc}(r_1) = \frac{1}{2} \int dr_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) h(r_1, r_2) \quad (109)$$

Per valutare l'andamento asintotico della densità di energia, si può derivare una importante proprietà della funzione di correlazione di coppia. Integrando la (108) nella variabile r_2 si ottiene

$$\int dr_2 \rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \int dr_2 \rho(r_2) + \int dr_2 \rho(r_1) \rho(r_2) h(r_1, r_2)$$

Il membro di sinistra si integra facilmente

$$\int dr_2 \rho_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int dr_2 \int dr_3 \dots \int dr_N |\Psi(r_1 \dots r_N)|^2 = (N-1) \rho(r_1)$$

e si ottiene

$$(N-1) \rho(r_1) = N \rho(r_1) + \rho(r_1) \int dr_2 \rho(r_2) h(r_1, r_2)$$

Dividendo entrambi i membri per $\rho(r_1)$, l'unica dipendenza dalla coordinata r_1 rimane nell'integrando e si ottiene il risultato cercato

$$\int dr_2 \rho(r_2) h(r_1, r_2) = -1 \quad \text{per qualsiasi } r_1 \text{ per il quale } \rho(r_1) > 0 \quad (110)$$

La funzione integranda viene anche chiamata *buca di scambio-correlazione*

Questa relazione vale per qualsiasi valore di r_1 (purché $\rho(r_1) > 0$) e viene interpretata dicendo che, attorno ad un punto r_1 , gli effetti di scambio-correlazione esprimono una buca di carica repulsiva netta uguale ad una unità. Si può anche dire che questa espressione descrive quantitativamente gli effetti della correlazione e scambio sulla distribuzione di probabilità

spaziale di un elettrone qualsiasi, una volta che un altro elettrone è stato posto in un punto definito r_1 .

Torniamo adesso alla densità di energia (109) e calcoliamone l'andamento per $r_1 \rightarrow \infty$. Poiché la funzione $\rho(r_2)$ sarà apprezzabile solo nella zona molecolare, posso pensare di eseguire l'integrale in dr_2 solo in uno spazio attorno alla molecola per cui, quando r_1 diventa molto grande, posso approssimare $\lim_{r_1 \rightarrow \infty} r_{12} \cong r_1$, portarlo fuori dall'integrale e sfruttando la relazione (110) della buca di scambio-correlazione si ottiene

$$\lim_{r_1 \rightarrow \infty} \varepsilon_{xc}(r_1) = \frac{1}{2r_1} \int dr_2 \rho(r_2) h(r_1, r_2) = -\frac{1}{2r_1} \quad (111)$$

che esprime il corretto andamento asintotico della densità di energia di scambio-correlazione.

Ancora però non sappiamo se questo andamento sia dovuto agli effetti di correlazione o di scambio o di entrambi. Per indagare scriviamo la densità di energia nel modo usuale

$$\varepsilon_{xc}(r_1) = \varepsilon_c(r_1) + \varepsilon_x(r_1)$$

Intuitivamente sembra ragionevole che per r_1 molto grande il termine $\varepsilon_c(r_1)$ debba andare a zero assai rapidamente dato che esprime la correlazione di densità elettroniche molto piccole. Ricordiamo comunque che la distinzione tra scambio e correlazione nel DFT non è definibile rigorosamente, per cui si può in ogni caso attribuire liberamente il comportamento asintotico (111) alla densità di energia di scambio ε_x . A supporto di questa scelta possiamo anche studiare l'andamento asintotico della densità di energia di scambio per un singolo determinante a doppia occupazione

$$E_x^{SD} = -\frac{1}{2} \sum_{j,k}^N \langle jk|kj \rangle = -\sum_{j,k}^{N/2} \int dr_1 \int dr_2 \varphi_j^*(r_1) \varphi_k^*(r_2) \varphi_k(r_1) \varphi_j(r_2) / r_{12}$$

che può essere confrontato col funzionale di scambio

$$E_x = \int dr_1 \rho(r_1) \varepsilon_x(r_1)$$

Eguagliando le due ultime espressioni si cerca di ricavare un'espressione per la densità di energia corrispondente al singolo determinante di Slater ($\varepsilon_x \rightarrow \varepsilon_x^{SD}$)

$$\rho(r_1) \varepsilon_x^{SD}(r_1) = -\sum_{j,k}^{N/2} \varphi_j^*(r_1) \varphi_k(r_1) \int dr_2 \varphi_k^*(r_2) \varphi_j(r_2) / r_{12}$$

Prendendo adesso il limite per $r_1 \rightarrow \infty$ vale la relazione $r_{12} \approx r_1$ per cui il membro di destra si semplifica nel modo seguente

$$\begin{aligned} \lim_{r_1 \rightarrow \infty} \rho(r_1) \varepsilon_x^{SD}(r_1) &= -\frac{1}{r_1} \sum_{j,k}^{N/2} \varphi_j(r_1) \varphi_k(r_1) \underbrace{\int dr_2 \varphi_j(r_2) \varphi_k(r_2)}_{\delta_{jk}} \\ &= \underbrace{-\frac{1}{r_1} \sum_j^{N/2} \varphi_j(r_1) \varphi_j(r_1)}_{\rho/2} = -\frac{1}{2r_1} \rho(r_1) \end{aligned}$$

Allora l'andamento asintotico della densità di energia di scambio corrispondente ad un singolo determinante è

$$\lim_{r_1 \rightarrow \infty} \varepsilon_x^{SD}(r_1) = -\frac{1}{2r_1}$$

per cui sembra ragionevole attribuire l'andamento asintotico r^{-1} alla sola densità di energia di scambio ε_x . Ne consegue che la densità di energia di correlazione è asintoticamente nulla, per cui, riassumendo

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_c(r) = 0 \qquad \lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_x(r) = -\frac{1}{2r} \qquad (112)$$

Vediamo adesso come si comporta asintoticamente il funzionale di Dirac. È chiaro che ciò dipenderà dall'andamento asintotico della densità. Si può dimostrare che la densità esatta dello stato fondamentale si comporta asintoticamente in modo esponenziale

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) \propto e^{-\alpha r} \qquad \text{con } \alpha = 2\sqrt{2I_{\min}}$$

dove I_{\min} è il potenziale di ionizzazione minimo della molecola. Sostituendo questa espressione in quella di ε_x del funzionale LDA di Dirac, che contiene $\rho^{1/3}$, si ottiene l'andamento asintotico della densità di energia di Dirac usando una densità dal giusto andamento asintotico

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_x^D(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} -C_x \rho^{1/3} \propto -e^{-\alpha r/3}$$

Questo decadimento esponenziale con la distanza è molto più rapido di quello esatto $-1/2r$ eq (112). A causa del fatto che l'energia di scambio è piuttosto elevata, appare chiaro che occorre migliorare il funzionale di scambio. Per questo bisogna andare oltre la LDA e LSDA, introducendo funzionali più complessi che includano anche una dipendenza dal gradiente della densità: funzionali non locali o GGA (Generalized Gradient Approximation). Si possono introdurre anche specifiche correzioni volte a migliorare l'andamento asintotico.

8.2 Il funzionale di scambio di Becke del 1988

Una pietra miliare nel graduale miglioramento del funzionale densità è costituita dal funzionale di Becke (1988) che corregge l'energia di scambio di Dirac introducendo un termine aggiuntivo che dipende dal gradiente della densità

$$E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{DIRAC}[\rho] + E_x^{BECKE}[\rho, \nabla\rho]$$

con

$$E_x^{BECKE}[\rho, \nabla\rho] = \int dr \rho(r) \varepsilon_x^B(\rho, \nabla\rho)$$

$$\varepsilon_x^B(\rho, \nabla\rho) = -\beta \rho^{1/3} \frac{X^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1} X} \qquad \text{dove} \qquad X = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

con $\beta = 0.0042$ determinato empiricamente in modo che la LDA corretta con il termine di scambio di Becke riproduca accuratamente la energia di scambio Hartree-Fock dei gas nobili. Ricordo che $\sinh^{-1}(X) = \ln(X + \sqrt{1 + X^2})$, che $\rho = L^{-3}$ per cui $\nabla\rho = L^{-4}$ e quindi la funzione

X è adimensionale. Si può verificare che ε_x^B ha il giusto comportamento asintotico per densità esatte. Va però ricordato che il corretto potenziale di scambio

$$v_x(r) = \frac{\delta E_x^B}{\delta \rho} = \varepsilon_x^B + \rho \frac{\partial \varepsilon_x^B}{\partial \rho} - \rho \nabla \cdot \frac{\partial \varepsilon_x^B}{\partial (\nabla \rho)} \quad (113)$$

dovrebbe avere un andamento asintotico identico alla corretta densità di energia di scambio. Si può dimostrare che decade invece come $-1/r^2$ anziché come $-1/r$. Questo difetto, anche se in taluni casi può creare dei problemi, in realtà non ha grandi effetti sull'energia e sulla densità risultante.

Il merito di questo funzionale fu molto grande: dal 1988 in poi il metodo DFT è diventato uno strumento largamente usato in molti campi della chimica teorica ed ha gradualmente sostituito nella chimica computazionale il metodo Hartree-Fock ed in parte anche il metodo MP2. Una caratteristica positiva di questo funzionale è che l'uso di $\nabla \rho$ introduce un corretto trattamento della struttura a gusci (shell) degli atomi: questa è la principale ragione del suo successo nel rappresentare l'energia di scambio. Tra i difetti va invece menzionato che lo scambio di Becke ('88) diminuisce ma non elimina completamente l'errore di autointerazione. Per concludere riportiamo una tabella dell'energia di scambio, da cui risulta evidente l'accuratezza dello scambio di Becke rispetto a quello di Dirac nella LSDA.

	Energia di scambio (eV)		
	$E_x(\text{LDA})$	$E_x(\text{Becke } 88)$	$E_x(\text{esatta})$
He	-24.0	-27.9	-28.9
Ne	-300.1	-330.3	-329.5
Ar	-758.8	-820.4	-821.5

8.3 Il funzionale di correlazione di Lee-Yang-Parr (LYP)

Un funzionale molto importante per l'energia di correlazione è dovuto a Lee, Yang e Parr (1988) che ripresero una espressione per l'energia di correlazione proposta nel 1975 da Colle e Salvetti. La sua formula è abbastanza complicata

$$\begin{aligned}
 E_c &= -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \frac{7\delta}{72} \right) - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 \right] dr \\
 \omega &= \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} & \delta &= c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \\
 a &= 0.04918 & b &= 0.132 & c &= 0.2533 & d &= 0.349
 \end{aligned}$$

La novità di questo funzionale sta nel fatto che fu derivato da una funzione d'onda correlata per l'atomo He e non dal gas uniforme di elettroni. Anche questo, come il funzionale di Becke, è un funzionale non locale o appartenente alla classe del GGA. Il corrispondente potenziale è però locale. Questo funzionale viene spesso abbinato al potenziale di scambio Becke 88, la cui somma costituisce l'energia di scambio - correlazione, con la sigla BLYP (si userà d'ora in poi una simbologia esplicita e talvolta diversa dai simboli usati precedentemente per le stesse quantità)

$$E^{BLYP} = E_x^{DIRAC} + E_x^{BECKE} + E_c^{LYP}$$

Il funzionale BLYP è stato molto usato e predice geometrie di equilibrio un poco più accurate delle HF, frequenze vibrazionali ben più accurate e, in generale, accuratezza paragonabile al metodo MP2, con minori risorse computazionali. Comunque, a causa della non completa cancellazione della auto-interazione, ci sono casi dove fallisce clamorosamente. Per esempio la barriera della reazione $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ predetta da BLYP risulta 1/4 di quella esatta al contrario dei metodi HF e MP che danno risultati assai più accurati. Il problema dell'auto-interazione si fa sentire soprattutto per sistemi con legami allungati e con sistemi debolmente interagenti.

Altri funzionali per la verità ormai poco usati sono dovuti a Perdew (1981, scambio + correlazione), Perdew (1986, correlazione). Questi presuppongono densità poco varianti e non sono di grande utilità pratica.

Molte combinazioni di funzionali per lo scambio e per la correlazione sono state proposte e vengono tuttora usate. Molto spesso la complicazione di questi funzionali ed anche la non rigorosa separazione tra scambio e correlazione, fanno sì che la qualità venga valutata dalla accuratezza dei risultati piuttosto che da ragionamenti teorici fondanti. Comunque un altro passo in avanti verso funzionali sempre più accurati fu dovuto ancora a Becke che introdusse negli anni 90 i funzionali ibridi.

8.4 Il funzionale ibrido di Becke (B3) e la Adiabatic Connection

La combinazione probabilmente più usata negli ultimi anni, è la famosa B3LYP che include anche una frazione dello scambio di Hartree-Fock, che come già detto, essendo un potenziale non locale, può essere visto come un funzionale che dipende non solo dalla densità, ma dalla matrice densità. I funzionali che hanno questa caratteristica vengono chiamati funzionali ibridi. Si noti la differenza tra funzionale non locale (include $\nabla\rho$) che dà luogo a potenziali locali, e potenziali non locali come lo scambio. Ovvero si ricordi che la parola locale applicata a funzionali o potenziali assume un diverso significato. Tutto ciò si può riassumere nella seguente tabella

FUNZIONALE		POTENZIALE
locale	dipende da $\rho(r)$	locale
non locale - GGA	dipende da $\rho(r)$ e $\nabla\rho(r)$	locale
ibrido	dipende da $\rho(r, r')$	non locale

L'uso di funzionali ibridi trova una sua giustificazione teorica nel concetto di Adiabatic Connection, che viene qui discussa brevemente nelle sue caratteristiche fondamentali e negli sviluppi che portarono al convincimento che l'energia di scambio del singolo determinante dovesse essere inclusa in una qualche misura nei funzionali DFT.

L'ipotesi di KS stabilisce una connessione tra il sistema interagente ed un ben definito sistema non interagente. Viene ipotizzato che in riferimento al potenziale di KS (66) $v_s = v + v_J + v_{xc}$ esista un potenziale v_{xc} tale per cui la densità dei due sistemi sia identica $\rho_s(r) = \rho(r)$. In effetti, a meno di non usare numeri di occupazione frazionari, non si può essere del tutto sicuri che un tale potenziale esista. Questo ipotetico legame tra sistema interagente e non interagente, viene reso continuo nella ipotesi della Adiabatic Connection (AdC) che assume che gli autostati dei due sistemi si connettano adiabaticamente gli uni gli altri. Il concetto di AdC è piuttosto importante nella teoria del DFT perché costituisce il fondamento di alcuni miglioramenti tra cui il funzionale di Becke a 3 parametri (B3).

Scriviamo l'hamiltoniano in modo che l'accoppiamento tra elettroni sia modulato da un parametro di coupling α che può variare con continuità da 0 (sistema non interagente, ipotesi

di KS) ad 1 (sistema interagente = sistema reale)

$$H_\alpha = T + V + \alpha W + U_\alpha$$

in cui il ruolo del potenziale mono-elettronico aggiuntivo U verrà specificato tra breve, per adesso basta notare che per il sistema interagente esso non ha ragione di esistere per cui $U_1 = 0$. L'equazione di Schroedinger per lo stato fondamentale sarà

$$H_\alpha |\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\Psi_\alpha\rangle$$

in cui in generale sia lo stato che l'energia sono funzioni del parametro di coupling. Per il caso $\alpha = 0$ si può scrivere

$$H_0 |\Psi_0\rangle = (T + V + U_0) |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle$$

in cui Ψ_0 sarà un singolo determinante dato che per $\alpha = 0$ non compare il termine bi-elettronico. Questo stato darà luogo ad una certa densità ρ_0 la cui espressione corrisponderà alla (59). Nell'ipotesi di KS il potenziale aggiuntivo sarà legato al potenziale di scambio-correlazione

$$U_0 = \sum_{j=1}^N u_0(x_j) \quad u_0 = v_J + v_{xc}$$

tale per cui la densità ρ_0 sarà uguale alla densità del sistema interagente ρ_1 (ipotesi di KS).

Immaginiamo ora di aumentare il parametro α di pochissimo rispetto a $\alpha = 0$. Avremo un nuovo hamiltoniano ed una nuova funzione d'onda autostato di H_α . **L'ipotesi della Adiabatic Connection è che per ogni α $[0 \div 1]$ esista un U_α tale che la densità dello stato fondamentale Ψ_α rimanga invariata rispetto alla densità esatta del sistema interagente**

$$\rho_0 = \rho_\alpha = \rho_1$$

In altre parole lo stato cambia con α , ma non la densità che da esso deriva. Si deve ipotizzare che Ψ_α cambi con continuità (adiabaticamente) dal singolo determinante allo stato multi-determinantale del sistema interagente. Si presuppone che questi due stati "estremi" siano connessi adiabaticamente lungo tutto il cammino di variazione del parametro di coupling. Questo significa che non deve accadere per esempio che aumentando α si passi dallo stato fondamentale del sistema non interagente ad uno stato eccitato del sistema interagente. *L'ipotesi che un tale potenziale U_α esista è indimostrabile* più o meno allo stesso modo dell'ipotesi di KS. In qualche modo U_α "compensa" le variazioni dell'intensità di accoppiamento inter-elettronico in modo da produrre uno stato fondamentale che cambia con α , ma che dà luogo ad una densità invariante rispetto ad α . Nulla si può dire sull'energia, se non che cambierà con continuità al variare di α in quanto non sono previsti stati eccitati che si incrociano col fondamentale.

Si può adesso scrivere la differenza di energia tra il sistema interagente e non, in modo da estrarre i termini dipendenti dal parametro di coupling

$$E_1 - E_0 = \int_0^1 d\alpha \left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial \alpha} \right)$$

e sfruttando il teorema di Hellmann-Feynman

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_\alpha}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \langle \Psi_\alpha | H_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = \left\langle \Psi_\alpha \left| \frac{\partial H_\alpha}{\partial \alpha} \right| \Psi_\alpha \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi_\alpha \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} (T + V + \alpha W + U_\alpha) \right| \Psi_\alpha \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi_\alpha \left| W + \frac{\partial U_\alpha}{\partial \alpha} \right| \Psi_\alpha \right\rangle
\end{aligned}$$

Sostituendo nell'espressione precedente

$$\begin{aligned}
E_1 - E_0 &= \int_0^1 d\alpha \langle \Psi_\alpha | W | \Psi_\alpha \rangle + \int dr \rho(r) \int_0^1 d\alpha \frac{\partial u_\alpha(r)}{\partial \alpha} \\
&= \int_0^1 d\alpha \langle \Psi_\alpha | W | \Psi_\alpha \rangle + \int dr \rho(r) (u_1(r) - u_0(r))
\end{aligned}$$

Ricordando che $u_1 = 0$ mentre che $u_0 = v_J + v_{xc}$, ed usando la eq (68) si ottiene

$$\begin{aligned}
E_1 &= T_s + V + J + E_{xc} \\
E_0 &= T_s + V + \int dr \rho v_J + \int dr \rho v_{xc} \\
E_1 - E_0 &= E_{xc} - J - \int dr \rho v_{xc}
\end{aligned}$$

che può essere sostituita nella equazione precedente.

$$\begin{aligned}
-J + E_{xc} - \int dr \rho v_{xc} &= \int_0^1 d\alpha \langle \Psi_\alpha | W | \Psi_\alpha \rangle - \int dr \rho(r) [v_J(r) + v_{xc}(r)] \\
&= \int_0^1 d\alpha \langle \Psi_\alpha | W | \Psi_\alpha \rangle - 2J - \int dr \rho(r) v_{xc}(r)
\end{aligned}$$

che semplificata dà luogo ad una utile espressione per l'energia di scambio-correlazione

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 d\alpha \langle \Psi_\alpha | W | \Psi_\alpha \rangle - J[\rho]$$

Ora, immaginando di eseguire l'integrale nel modo più semplice possibile (considerando l'integrando lineare in α) si può scrivere

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | W | \Psi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | W | \Psi_0 \rangle - J[\rho]$$

in cui compare la media dei due valori estremi dell'integrando. Nel caso $\alpha = 0$ si deve calcolare l'energia inter-elettronica di un determinante di Slater ottenendo

$$\langle \Psi_0 | W | \Psi_0 \rangle = J[\rho] + E_x^{SD}$$

dove l'ultimo termine scritto rappresenta l'energia "esatta" di scambio per il singolo determinante. Approssimando adesso l'energia di repulsione del sistema interagente con l'espressione fornita dalla LSDA

$$\langle \Psi_1 | W | \Psi_1 \rangle = E_{xc}^{LSDA} + J[\rho]$$

il funzionale J si cancella e si ottiene l'espressione cercata per E_{xc}

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2} E_x^{SD} + \frac{1}{2} E_{xc}^{LSDA}$$

in cui compare il funzionale di scambio esatto (esatto per il singolo determinante) che è lo stesso del metodo di Hartree-Fock (gli orbitali di KS non saranno però uguali a quelli HF). Questa espressione per E_{xc} prende il nome di half-and-half (*HH*) e fu usata con risultati discreti, senz'altro migliori della LSDA. Comunque da un punto di vista generale il ragionamento della AdC lascia pensare che il funzionale E_x^{SD} possa giocare un ruolo importante per ottenere risultati accurati. In particolare certe deficienze della LSDA furono attribuite alla mancanza dei termini di scambio. I funzionali che includono il termine di scambio esatto vengono detti **funzionali ibridi**.

Una volta accettato di introdurre lo scambio esatto (per il singolo determinante) nel funzionale, si possono ottenere ulteriori miglioramenti andando oltre la Local Density e considerando funzionali GGA sia per lo scambio che per la correlazione.

Uno dei risultati più interessanti fu ottenuto da Becke combinando linearmente LSDA, scambio esatto, funzionale LYP, mediante l'uso di 3 parametri (da qui il nome B3LYP)

$$E^{B3LYP} = aE_x^{DIRAC} + (1 - a)E_x^{SD} + bE_x^{BECKE} + (1 - c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP}$$

Si noti che compare un funzionale per la correlazione che non abbiamo discusso: E_c^{VWN} dove le tre lettere indicano come di consueto gli autori Vosko, Wilk e Nusair. Le costanti a, b, c sono state determinate empiricamente cercando di riprodurre le energie di atomizzazione di un buon numero di molecole, e valgono $a = 0.80$, $b = 0.72$, $c = 0.81$. Come si vede si tratta di una mistura di un pò di tutto in cui è abbastanza difficile trovare una giustificazione basata sui primi principi, ma che ha una sua importanza esclusivamente per i buoni risultati a cui dà luogo.

Va infine menzionato che, strettamente parlando, l'inclusione dello scambio esatto richiede la conoscenza della matrice densità che contiene più informazioni della funzione densità. Quindi in un certo senso l'avvento dei funzionali ibridi, ormai comunemente usati, ha reso un poco inappropriato il termine DFT, dato che sarebbe più corretto parlare di DMFT (density matrix functional theory). Per correttezza bisogna dire che anche T_s richiede la matrice densità espressa tramite gli orbitali KS, ma poiché questi ultimi sono unici funzionali della densità si può affermare che T_s dipende dalla densità. Comunque nella letteratura il termine DFT continua ad essere usato per qualunque funzionale.

Come test per un confronto tra alcuni dei funzionali proposti ed alcuni metodi basati sulla funzione d'onda, si riporta l'errore assoluto medio sull'energia di atomizzazione di 32 molecole (in kcal/mol)

HF	MP2	LDA	BP86	BLYP	B3LYP	HCTH
78	7	40	6	4	4	3

8.5 Il funzionale PBE

Dopo i funzionali PW86 e PW91 proposti da Perdew e Wang, che non ebbero molto successo, lo stesso Perdew propose negli anni 90 un funzionale del tipo GGA che ha invece mostrato una discreta accuratezza. Tale funzionale detto PBE (da Perdew, Burke, Ernzerhof) contiene alcuni parametri che sono stati determinati imponendo delle condizioni che dovrebbero essere soddisfatte dal funzionale esatto, piuttosto che determinazioni empiriche, come praticamente è

avvenuto per tutti gli altri funzionali proposti in quegli anni. Questo aspetto lo rende particolarmente interessante, per cui merita una breve descrizione. Il funzionale di scambio del PBE è (poniamo $X = |\nabla\rho|/\rho^{4/3}$ adimensionale)

$$\text{SCAMBIO :} \quad \varepsilon_x^{PBE}(\rho, \nabla\rho) = \varepsilon_x^{DIRAC} \left(1 + a - \frac{a}{1 + bX^2} \right) \quad (114)$$

$$\text{CORRELAZ.:} \quad \varepsilon_c^{PBE}(\rho, \nabla\rho) = \varepsilon_c^{LDA} + G(\rho, X, c, d) \quad (115)$$

$$(116)$$

dove $X = \nabla\rho/\rho^{4/3}$ e a, b, c, d sono quattro parametri fissati in modo da soddisfare determinate caratteristiche del funzionale. La funzione G è piuttosto complicata e non viene esplicitamente riportata. Le caratteristiche cui dovrebbe soddisfare un buon funzionale, e quindi anche il funzionale PBE, sono le seguenti:

1. Non contenere auto interazioni: il funzionale di scambio deve cancellare le auto interazioni contenute nel termine Coulombiano. Per sistemi ad un elettrone l'energia di correlazione deve essere nulla.

2. La densità di energia di scambio deve comportarsi asintoticamente come $-1/2r$ mentre quella di correlazione come $-1/2r^4$.

3. Corrette proprietà di scaling dei funzionali

4. Nel caso di densità costanti (gas uniforme di elettroni) i risultati devono essere esatti. Questa caratteristica è assai importante per calcoli su sistemi in stato solido, meno per singole molecole.

5. altre proprietà ricavabili dalla teoria del DFT.

Il funzionale PBE fu poi modificato in funzionale ibrido aggiungendo il 25% dello scambio Hartree-Fock. Con questa modifica ha preso il nome di PBE0.

8.6 Coulomb Attenuated Functionals

I funzionali ibridi (con 20 - 25% di scambio Hartree-Fock) descrivono abbastanza bene le proprietà legate agli effetti a corto raggio come le geometrie molecolari, le frequenze vibrazionali e le energie di atomizzazione. Effetti a lungo raggio come stati Rydberg e stati charge transfer sono invece descritti piuttosto male con errori spesso rilevanti. Per migliorare i funzionali sugli effetti a lungo raggio fu notato che è necessario inserire una frazione maggiore dello scambio HF. Questo però tende a peggiorare la descrizione degli effetti a corto raggio. Come intervenire?

Una possibile soluzione a questo problema è fornita dai potenziali Coulombiani attenuati che utilizzano una funzione peso nella interazione Coulombiana $1/r_{12}$ nel funzionale di scambio. La funzione utilizzata è la error function

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2} \quad (117)$$

corrispondente all'integrale di una funzione gaussiana. Il suo andamento è sempre crescente: vale 0 all'origine e tende asintoticamente ad 1. L'operatore Coulombiano viene scritto come

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (118)$$

dove il primo termine è rilevante a corto raggio mentre il secondo lo è a lungo raggio. Il parametro μ decide il rapporto tra il volume della zona a corto raggio e quella a lungo raggio.

Per esempio per $\mu \rightarrow 0$ il secondo termine sarà sempre piccolo anche in zone relativamente lontane dalla zona molecolare. Viceversa per μ elevato il secondo termine entra in gioco anche in zone adiacenti la regione molecolare. Il funzionale di scambio Hartree-Fock (HF) viene scritto allora utilizzando la funzione a lungo raggio

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma}^{\alpha, \beta} \sum_{jk}^{occ} \int dr_1 \int dr_2 \varphi_{j\sigma}^*(r_1) \varphi_{k\sigma}^*(r_2) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \varphi_{k\sigma}(r_1) \varphi_{j\sigma}(r_2) \quad (119)$$

in modo che quando r_1 e r_2 sono a breve e media distanza il contributo dell'integrando è piccolo. Per grandi distanze interelettroniche invece il contributo dell'integrando è quasi lo stesso del normale scambio del singolo determinante di Slater. Un approccio opposto viene invece applicato al funzionale di scambio di Dirac, il cui contributo deve derivare dalla integrazione nelle zone dove r_{12} è relativamente piccolo. Sorge, ovviamente, la difficoltà che il funzionale di Dirac risulta dall'integrazione di una sola variabile spaziale e non compare r_{12} nell'integrando. Si opera allora una modifica dell'integrando sulla base del valore della densità in modo che quando $\rho(r)$ è elevata l'integrando rimanga circa inalterato mentre che per valori piccoli di $\rho(r)$ l'integrando sia moltiplicato per $(1 - \text{erf}(r))$ in modo da attenuarne fortemente il valore.

Il risultato finale è che l'energia di scambio deriva grosso modo da una integrazione nella regione molecolare del funzionale di Dirac e da una integrazione con r_1 nella zone molecolare e r_2 fuori dalla zona molecolare (e viceversa) del funzionale di scambio HF. Quindi ponendo $\mu=0$ si ha un DFT puro (solo scambio di Dirac senza scambio HF), mentre $\mu=\infty$ corrisponde allo scambio standard del metodo HF. In pratica si è usato $\mu=0.33$ su basi esclusivamente empiriche. Il funzionale CAM-B3LYP corrisponde allora ad un mescolamento di funzionali di scambio in cui l'integrando viene pesato con la error function e con ulteriori costanti empiriche a moltiplicare. Il funzionale di correlazione è lo stesso del B3LYP. Il risultato è di migliorare i risultati legati alle interazioni a lungo raggio senza peggiorare gli altri risultati già buoni con il funzionale B3LYP. Tali miglioramenti non sono comunque ancora sufficienti a dare risultati altamente accurati per gli stati a trasferimento di carica e Rydberg.