



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA  
"TOR VERGATA"

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI  
Dipartimento di Fisica

Tesi di dottorato di ricerca in Fisica

**Proprietà Dielettriche di  
Semiconduttori oltre l'Approssimazione  
di Densità Locale.**

Presentata da:  
VALERIO OLEVANO

Supervisor:  
prof. RODOLFO DEL SOLE

dr. GIOVANNI ONIDA

Relatore:  
prof. ADALBERTO BALZAROTTI

Coordinatore:  
prof. PIERGIORGIO PICOZZA

ANNO ACCADEMICO 1998/1999  
XI Ciclo



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1	Problema del sistema a molte particelle . . . . .	6
1.2	Densità e funzioni di Green . . . . .	8
<b>2</b>	<b>La Teoria del Funzionale Densità</b>	<b>11</b>
2.1	Introduzione . . . . .	12
2.2	Il teorema di Hohenberg e Kohn . . . . .	12
2.3	Stati fondamentali degeneri . . . . .	17
2.4	Le equazioni di Kohn e Sham . . . . .	19
2.5	L'approssimazione di densità locale . . . . .	24
2.6	Motivi del successo della LDA . . . . .	25
2.7	Schemi alternativi alla LDA: ADA e WDA . . . . .	29
2.8	Teoria del Funzionale Densità Dipendente dal Tempo (TD-DFT)	30
<b>3</b>	<b>Teoria di Campo Quantistica a Molte Particelle</b>	<b>35</b>
3.1	Funzioni di Green generalizzate ed equazione di Dyson . . . . .	36
3.2	Vertice irriducibile . . . . .	39
3.3	Funzione dielettrica, polarizzabilità e interazione schermata . . . .	41
3.4	Le equazioni di Hedin e l'approssimazione GW . . . . .	43
3.5	L'approssimazione RPA . . . . .	45
3.6	Teoria della risposta lineare . . . . .	46
3.7	La risposta lineare nello schema di Kohn-Sham della DFT . . . . .	47
3.8	Il gas elettronico omogeneo . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Oltre la LDA</b>	<b>57</b>
4.1	Introduzione . . . . .	57
4.2	Il gas elettronico di densità quasi costante . . . . .	58
4.3	Il gas elettronico di densità variabile lentamente . . . . .	61
4.4	L'approssimazione GGA . . . . .	64
4.5	L'approssimazione NLDA . . . . .	66
4.6	Indeterminazione nella scelta dell'argomento densità . . . . .	70

<b>5</b>	<b>Il calcolo della struttura elettronica</b>	<b>73</b>
5.1	Il metodo Car-Parrinello . . . . .	74
5.2	Gli pseudopotenziali . . . . .	79
5.3	Sistemi in stato solido: scelta dei punti $k$ . . . . .	84
<b>6</b>	<b>La funzione dielettrica del silicio</b>	<b>87</b>
6.1	Introduzione . . . . .	88
6.2	La funzione dielettrica macroscopica . . . . .	90
6.3	La costante dielettrica del silicio . . . . .	96
6.4	Dipendenza dalla polarizzazione del funzionale energia . . . . .	100
6.5	Proprietà ottiche . . . . .	102
6.6	La funzione di <i>energy loss</i> . . . . .	108
6.7	Risposta non diagonale: campi locali . . . . .	111
	<b>Conclusioni</b>	<b>113</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Definizioni generali</b>	<b>117</b>
A.1	Matrici densità, funzioni di Green . . . . .	117
A.2	Funzioni di correlazione . . . . .	118
<b>B</b>	<b>Il silicio in breve</b>	<b>121</b>
B.1	La struttura del silicio . . . . .	121
B.2	Trasformate di Fourier . . . . .	123
<b>C</b>	<b>Dettagli nel calcolo della funzione dielettrica</b>	<b>125</b>
C.1	Nucleo di scambio e correlazione NLDA . . . . .	125
C.2	Polarizzabilità a particelle indipendenti: limite di grandi lunghez- ze d'onda . . . . .	126
	<b>Bibliografia</b>	<b>129</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

Sin dall'introduzione della costante dielettrica ad opera di Faraday circa 150 anni fa, il concetto di risposta dielettrica ha giocato un ruolo essenziale nella fisica della materia condensata. Inizialmente la costante dielettrica fu introdotta per esprimere il fatto che un materiale posto in un campo elettrico esterno statico  $\mathbf{D}$ , di fatto risente di un campo elettrico interno  $\mathbf{E}$  che è più debole del campo esterno. Questo fenomeno di schermo è espresso dalla relazione  $\mathbf{E} = \mathbf{D}/\varepsilon$ , nella quale comincia ad apparire una quantità, la costante dielettrica  $\varepsilon$ , che riassume in qualche modo modificazioni indotte dalla materia al campo. Lo studio dell'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia ha successivamente evidenziato che la risposta di un materiale ad un campo elettromagnetico dipende dalla frequenza  $\omega$  del campo. Per quanto l'esatta dipendenza dinamica da  $\omega$  sia diversa tra differenti materiali, caratteristiche comuni possono essere rintracciate fra materiali appartenenti a stesse classi, ad esempio metalli o semiconduttori. Negli sviluppi successivi emerse altresì l'influenza sulla risposta dielettrica della lunghezza d'onda  $\lambda$  del campo o, equivalentemente, del suo vettore d'onda  $k = 2\pi/\lambda$ . In questo modo il concetto di risposta dielettrica è evoluto dalla semplice costante dielettrica  $\varepsilon$  ad una complicata funzione dielettrica  $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$  la quale determina tutte le cosiddette *proprietà dielettriche* del materiale: dalla risposta ad un campo statico al coefficiente di assorbimento del campo elettromagnetico, dalle frequenze dei moti di oscillazione collettivi (plasmoni) alla funzione di perdita di energia in esperimenti di scattering anelastico.

Nel 1958 Nozières e Pines introdussero la funzione dielettrica nel problema a molte particelle e ne rilevarono subito il ruolo essenziale anche nella determinazione della struttura elettronica a bande di un solido. Nelle equazioni della teoria quantistica di campo che fu elaborata per risolvere il problema a molti corpi, infatti, la funzione dielettrica entrava direttamente nel determinare l'interazione schermata  $W$  che compariva nelle equazioni al posto dell'interazione coulombiana nuda  $w$ .

La quantità essenziale che è necessaria per calcolare la funzione dielettrica è la funzione di polarizzazione. Questa funzione descrive la polarizzabilità

del sistema in termini della creazione di coppie virtuali elettrone-lacuna dallo stato fondamentale del sistema. Nella teoria perturbativa a molte particelle la polarizzazione è espressa come serie di potenze della interazione coulombiana elettrone-elettrone. Abbiamo così un metodo che ci consente di calcolare la polarizzazione fino ad un certo ordine o livello di approssimazione.

La cosiddetta Random Phase Approximation (RPA) fu la prima, la più semplice e più usata approssimazione elaborata per il calcolo delle proprietà dielettriche di un sistema. Essa corrisponde a prendere in considerazione solo il primo termine della serie perturbativa per la funzione di polarizzazione. In questo primo termine, vale a dire il termine di ordine 0 nella interazione coulombiana, tutti gli effetti di interazione riguardanti l'elettrone e la lacuna virtuali che prendono parte al processo di polarizzazione, vengono trascurati. La RPA si è rivelata apprezzabile in particolare per bassi valori del vettore d'onda  $\mathbf{k}$  (ossia grandi lunghezze d'onda). Viceversa al crescere di  $\mathbf{k}$  l'interazione coulombiana elettrone-elettrone ed elettrone-lacuna comincia ad acquisire rilevanza sempre maggiore. In generale, le modificazioni indotte dall'interazione coulombiana oltre l'ordine 0 nella polarizzazione alla risposta dielettrica sono dette effetti di scambio e correlazione.

Per un sistema omogeneo quale il gas elettronico omogeneo, il calcolo della funzione dielettrica e della funzione di polarizzazione in approssimazione RPA può essere fatto senza particolari difficoltà in maniera analitica. L'espressione RPA per la polarizzazione del gas elettronico omogeneo fu trovata da Lindhard nel 1954. L'inclusione degli effetti di scambio e correlazione nella risposta dielettrica del gas elettronico omogeneo è stata anche l'oggetto di studi passati che si sono sviluppati in differenti direzioni.

D'altra parte il calcolo delle proprietà dielettriche di un solido reale deve essere eseguito numericamente, e richiede inoltre la disponibilità di calcolatori sufficientemente potenti. Il calcolo è reso complesso dalla presenza del reticolo cristallino che distrugge la completa simmetria traslazionale di cui gode un sistema quale il gas elettronico omogeneo. A causa di questa perdita di simmetria, un campo esterno che varia lentamente sulla scala della cella unitaria del reticolo, induce campi interni che variano su una scala dello stesso ordine della cella unitaria. Questo fenomeno, che è indicato usualmente col termine di *effetto di campo locale*, si riflette in termini matematici nella necessità di sostituire la funzione dielettrica, che è appropriata per descrivere le proprietà dielettriche di un sistema omogeneo, con una matrice dielettrica di dimensione infinita. Gli effetti di campo locale sono descritti dagli elementi fuori della diagonale della matrice che risultano differenti da zero. Trascurare questi elementi, ossia trascurare gli effetti di campo locale, conduce ad un'altra approssimazione.

Scopo principale di questo lavoro di tesi è il calcolo delle proprietà dielettriche di un semiconduttore tipico, il silicio, facendo uso delle più avanzate teorie oggi disponibili e in grado di fornire effettivamente previsioni per quantità osservabili in sistemi reali, mantenendo il livello di approssimazione il più basso possibile. La scelta è caduta sul silicio in considerazione della possibilità di impiegare in un utile confronto la mole rilevante di dati, teorici e sperimentali, presenti in letteratura.

Il problema teorico che ci si presenta davanti può essere facilmente riconosciuto come un classico di vecchia data della fisica, presente già nella fisica classica newtoniana e ritrovato ora in meccanica quantistica: il problema di un sistema a molte particelle interagenti. Sia nella fisica classica che in quella quantistica, la teoria fornisce equazioni che governano il comportamento delle particelle del sistema: l'equazione di Newton nel primo caso e quella di Schrödinger nel secondo. Sebbene sia semplice scrivere le equazioni per un sistema a molte particelle, altra questione è la loro risoluzione che diventa già molto complessa se il numero delle particelle è di appena tre. Nel nostro caso abbiamo a che fare con un sistema, il silicio allo stato solido, in cui la quantità di elettroni presenti è dell'ordine del numero di Avogadro ( $10^{23}$ ). Gli elettroni interagiscono elettromagneticamente fra di loro e con il potenziale generato dai nuclei atomici o da sorgenti esterne.

I primi approcci al problema furono quelli cosiddetti di particelle indipendenti, in cui l'interazione particella-particella veniva trascurata. Questo naturalmente costituiva una grande semplificazione del problema: ogni elettrone del sistema era descritto da una equazione di Schrödinger di singola particella facilmente risolvibile, mentre per la costruzione della soluzione globale per il sistema era necessario solamente prestare attenzione alla richiesta di antisimmetria prevista dal principio di Pauli per particelle di tipo fermionico quali sono gli elettroni. Benché cruda, l'approssimazione di particelle indipendenti ha tuttavia soprattutto il grande merito di aver inquadrato il problema in uno scenario di idee e di concetti. Ad esempio nel caso della fisica atomica ha introdotto l'idea dei livelli atomici caratterizzati da opportuni numeri quantici e delle transizioni che fra di essi intercorrono; nel caso della fisica dello stato solido ha introdotto gli orbitali di Bloch e il concetto delle bande energetiche. Fintantoché l'interazione particella-particella può essere considerata piccola, l'approssimazione di particelle indipendenti è in grado di fornire stime soddisfacenti di osservabili fisiche.

I primi tentativi invece di prendere in considerazione l'interazione fra le particelle furono quelli cosiddetti di campo medio. In questi schemi, quali ad esempio la teoria di Hartree o di Hartree-Fock, si teneva conto della presenza delle altre particelle in modo da prendere in considerazione il loro effetto medio sulla singola particella. Ciò consentiva di mantenere la visione semplificata di particelle indipendenti che si muovono in un campo esterno medio, e le più elementari eccitazioni del sistema potevano ancora essere descritte da transizioni tra stati occupati e stati non occupati. Sebbene l'accordo quantitativo con le eccitazioni determinate sperimentalmente poteva anche essere lontano dall'essere considerato buono, tuttavia già il fatto che era possibile riscontrare una associazione fra le eccitazioni determinate sperimentalmente e quelle ottenute teoricamente come soluzioni di una equazione di particella singola, rendeva sicuramente possibile una comprensione almeno parziale di un sistema complicato all'interno di una più semplice visione di singola particella. Questa situazione emerge ad esempio in fisica atomica, dove è possibile identificare gli stati osservati di un atomo a molti elettroni con gli orbitali idrogenoidi di un singolo elettrone che si muove in un campo medio generato dal nucleo e dagli altri elettroni. O, più

rilevantemente nel contesto che è di nostro interesse, nella fisica dello stato solido dove la struttura elettronica a bande che trae la sua origine in una visione a particelle indipendenti, è compatibile con i dati sperimentali concernenti la struttura delle eccitazioni di molti solidi.

E' doveroso tuttavia menzionare il fatto che esistono anche molti casi in cui la semplice visione di singola particella non funziona affatto, casi in cui è presente una certa *correlazione* tra le particelle che non può essere descritta da uno schema di campo medio. E' eclatante ad esempio il caso del ferromagnetismo. O anche, altro fenomeno incomprensibile in una teoria di singola particella, il fenomeno della superconduttività. Effetti di correlazione si fanno sentire comunque, dove più dove meno, un po' dappertutto. Esistono poi degli stati eccitati, quali i livelli roto-vibrazionali in una molecola o le oscillazioni di plasma in un solido (plasmoni), che sono esempi di eccitazioni collettive nelle quali prendono parte tutte le particelle. Le eccitazioni collettive coesistono con le eccitazioni di singola particella.

In questa tesi illustreremo le teorie che hanno superato gli approcci di campo medio, partendo dalle idee che si sono sviluppate soprattutto nella seconda metà degli anni '60. Dal teorema di Hohenberg-Kohn (1964) che ha dato origine alla Teoria del Funzionale della Densità (DFT) la quale ha fornito risposte adeguate alle questioni concernenti proprietà di stato fondamentale attraverso il ricorso alla Approssimazione di Densità Locale (LDA). E dalle equazioni di Hedin (1965) che hanno dato origine alla Teoria di Campo Quantistica a Molte Particelle applicata in sviluppi connessi alla approssimazione GW.

Lo scopo principale di questa tesi è il calcolo della costante dielettrica del silicio che è una proprietà di stato fondamentale del sistema. Essa infatti è legata ad un cambiamento nello stato fondamentale elettronico del sistema indotto da una variazione del potenziale elettrostatico esterno. Siccome la teoria del funzionale densità è in grado di calcolare esattamente (almeno in linea di principio) lo stato fondamentale del sistema sia perturbato che imperturbato, trattando adeguatamente la variazione del potenziale esterno (con un metodo diretto o con un metodo perturbativo) la costante dielettrica dovrebbe essere trovata esattamente in uno schema DFT. Precedenti lavori hanno però mostrato che, come una delle poche eccezioni per le previsioni fornite dalla DFT in approssimazione LDA, la costante dielettrica era sovrastimata per un ammontare di circa il 12-18%. Diverse ipotesi sono state portate avanti allo scopo di spiegare questo sorprendente insuccesso della DFT. Levine e Allan [Levine e Allan, 1991], deliberatamente abbandonando lo schema della DFT per lo schema di una teoria di stato eccitato quale la teoria di campo a molte particelle in approssimazione GW, hanno trovato di fatto un buon risultato, entro il 3% dal valore sperimentale. Come sottolineato da diversi autori [Dal Corso, Baroni e Resta, 1994], non c'è però una giustificazione immediata a questo risultato di Levine e Allan, ovvero non c'è una giustificazione all'insuccesso della DFT-LDA.

L'ipotesi più immediata che si possa fare allora, è che responsabile della sovrastima sia l'approssimazione di densità locale. Seguendo questa linea, Dal Corso, Baroni e Resta [Dal Corso, Baroni e Resta, 1994] hanno sviluppato un calcolo DFT superando la LDA per lo schema dell'Approssimazione del-

le Correzioni di Gradiente (GGA), uno dei più usati metodi per andare oltre l'approssimazione di densità locale.

Seguendo questa medesima linea, in questo lavoro di tesi abbiamo cercato di verificare ulteriormente la responsabilità della LDA nella sovrastima della costante dielettrica andando oltre la LDA attraverso uno schema in qualche misura nuovo per la teoria, designato nel seguito come NLDA. Nuovo perché mai stato applicato, per quanto l'idea alla base tragga addirittura origine dal lavoro pionieristico degli stessi Hohenberg e Kohn del 1964.

Da tutt'altro punto di vista, molto recentemente il problema dell'incapacità della DFT nel riprodurre la costante dielettrica è stato affrontato da Gonze, Ghosez e Godby [Gonze, Ghosez e Godby, 1995]. La loro ipotesi è che un sistema infinito, periodico, non metallico in presenza di un campo elettrico omogeneo e infinitamente esteso, è un caso ove il teorema di Hohenberg-Kohn, nella sua forma originaria, non si applica. Questo conduce alla formulazione di una nuova teoria, nota con il nome di Teoria del Funzionale della Densità e della Polarizzazione (DPFT) che in qualche modo è richiesta al posto dell'ordinaria DFT in casi come questo dove la densità di stato fondamentale del sistema non è in grado di descrivere da sola lo stato del sistema ed è invece necessario introdurre anche la polarizzabilità macroscopica. Un funzionale che prenda in considerazione la dipendenza dalla polarizzazione, oltre quella dalla densità, è ancora ben lungi dall'essere disponibile, anche in una approssimazione grossolana.

Questo lavoro di tesi, dunque, è consistito nello sviluppare uno schema operativo per l'approssimazione NLDA a superamento della LDA, e nella verifica dei risultati cui lo schema conduce per quanto riguarda le proprietà dielettriche. In tutti i passi nel quale si è articolato il lavoro, dallo sviluppo degli pseudopotenziali necessari, al calcolo della struttura atomica ed elettronica fino al calcolo delle osservabili, si è coerentemente cercato di mantenere la stessa approssimazione, la NLDA, in modo da avere indicazioni inequivocabili sul valore dell'approssimazione.

La tesi è organizzata come segue: dopo una sommaria introduzione del problema a molte particelle, verranno illustrati nel primo capitolo i fondamenti della teoria del funzionale densità: dal teorema di Hohenberg-Kohn, criticamente valutato in tutte le ipotesi alla luce dell'obiezione posta dalla DPFT, allo schema di Kohn-Sham fino all'approssimazione di densità locale con una discussione delle ragioni della sua validità. Nel secondo capitolo verrà sommariamente introdotta l'altra teoria fondamentale, la teoria di campo quantistica a molte particelle, soprattutto in funzione degli sviluppi che più interessano la DFT quali quelli connessi al modello del gas elettronico omogeneo. Ci si soffermerà inoltre sulle quantità che interessano più direttamente la risposta dielettrica del sistema, ossia la polarizzazione e la funzione dielettrica e loro approssimazioni RPA. Alcune sezioni sono dedicate alla Teoria della Risposta Lineare in considerazione della particolare importanza che essa riveste in questa tesi. Nel terzo capitolo si affronterà il problema del superamento della approssimazione di densità locale attraverso il punto di vista della GGA e attraverso quello dell'approssimazione di interesse di questo lavoro, la NLDA. Si tenterà di fare un parallelo ed un confronto critico fra le due. Infine, dopo un breve capitolo nel quale saranno

illustrati i metodi utilizzati in questo lavoro, nell'ultimo capitolo discuteremo i risultati confrontandoli criticamente con quelli ottenuti da altri autori ed inoltre interpretandoli alla luce delle nuove idee sulla DPFT.

## 1.1 Problema del sistema a molte particelle

Formuliamo il problema quantistico della risoluzione delle equazioni del moto per un sistema a molti fermioni interagenti. Consideriamo un sistema a  $N$  fermioni caratterizzato da una Hamiltoniana non relativistica, indipendente dal tempo

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}, \quad (1.1)$$

dove  $\hat{T}$  è il termine cinetico,  $\hat{V}$  rappresenta il termine di interazione col potenziale esterno (ad esempio l'interazione degli elettroni con un nucleo, diversi nuclei o un reticolo cristallino), infine  $\hat{W}$  rappresenta l'interazione fra i fermioni (ad esempio la repulsione coulombiana fra di essi) indipendente dallo spin. La rappresentazione di Schrödinger dell'hamiltoniana in seconda quantizzazione ha la forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\alpha} \int dr \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) \left( -\frac{1}{2} \partial_r^2 \right) \hat{\psi}_{\alpha}^{\text{S}}(r) + \sum_{\alpha} \int dr \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) v(r) \hat{\psi}_{\alpha}^{\text{S}}(r) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int dr dr' \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(r') w(r, r') \hat{\psi}_{\beta}^{\text{S}}(r') \hat{\psi}_{\alpha}^{\text{S}}(r). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Qui e nel seguito useremo il sistema di unità di misura atomico nel quale  $\hbar = e = m = 1$ . Talvolta, per ragioni di chiarezza, queste quantità verranno espresse esplicitamente utilizzando il sistema CGS. Inoltre nella nostra notazione ometteremo la simbologia vettoriale, essendo desumibile dal contesto quali quantità rappresentano grandezze fisiche vettoriali.  $\hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r)$  e  $\hat{\psi}_{\alpha}^{\text{S}}(r)$  sono gli operatori di campo fermionici (rispettivamente di creazione e di distruzione) in rappresentazione di Schrödinger. Essi soddisfano le relazioni di anticommutazione canoniche

$$\{\psi_{\alpha}(r), \psi_{\beta}(r')\} = 0 \quad (1.3)$$

$$\{\psi_{\alpha}^{\dagger}(r), \psi_{\beta}^{\dagger}(r')\} = 0 \quad (1.4)$$

$$\{\psi_{\alpha}(r), \psi_{\beta}^{\dagger}(r')\} = \delta_{\alpha\beta} \delta(r - r'). \quad (1.5)$$

L'operatore  $\hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r)$ , agendo su uno stato generico a  $N$  particelle, crea un fermione di spin  $\alpha$  nel punto spaziale  $r$ , restituendo così uno stato a  $N + 1$  particelle. L'operatore  $\hat{\psi}_{\alpha}^{\text{S}}(r)$  distrugge un fermione di spin  $\alpha$  nel punto  $r$ .

Assumiamo che l'interazione a due particelle  $w(r, r')$  sia specificata; nel caso di sistemi di competenza della fisica della materia  $w(r, r')$  è l'interazione coulombiana

$$w(r, r') = \frac{1}{|r - r'|}. \quad (1.6)$$

Le teorie esposte in questa tesi sono comunque generalizzabili ad altri campi della fisica. Ad esempio anche a sistemi di competenza della fisica nucleare; la forma specifica di  $w$  come interazione coulombiana a lungo range non è infatti essenziale.

Per quanto riguarda invece il potenziale esterno  $v(r)$ , lasciamo che esso rimanga non specificato, in modo che sia possibile adattare la teoria ai vari casi (sistemi atomici, molecolari o di stato solido) che sono di nostro interesse.

La difficoltà insita nell'hamiltoniana (1.2) verte tutta sul termine di interazione a due particelle  $\hat{W}$ . Infatti, se quest'ultimo non fosse presente, la risoluzione del problema del sistema a molte particelle, ovvero la risoluzione dell'equazione di Schrödinger agli autovalori

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1.7)$$

risulterebbe immediatamente grazie alla fattorizzazione del problema globale in  $N$  problemi di singola particella (l'hamiltoniana sarebbe semplicemente la somma di  $N$  hamiltoniane di singola particella). La funzione d'onda totale del sistema sarebbe espressa dal prodotto, opportunamente antisimmetrizzato in accordo con il principio di Pauli, delle funzioni d'onda di singola particella (determinante di Slater).

Trascurare completamente il termine  $\hat{W}$  (approssimazione di particelle indipendenti), fornisce una prima approssimazione per il risultato esatto. Ad esempio, per sistemi in stato solido, l'approssimazione di elettroni indipendenti conduce alla ben nota teoria a bande.

Si è accennato in sede di presentazione che i primi tentativi di prendere in considerazione il termine di interazione fra le particelle furono quelli cosiddetti di *campo medio*. In queste teorie si cerca una approssimazione fattorizzabile per l'hamiltoniana (1.2) in modo da considerare l'interazione tra le particelle, vista come effetto globale medio, senza entrare nel dettaglio delle singole interazioni particella-particella. Nello schema di Hartree, formulato negli anni '20, si introduce al posto di  $\hat{W}$  un termine, detto di *Hartree*, che rappresenta la repulsione coulombiana sulla singola particella ad opera delle altre  $N - 1$ . In questo modo l'attrazione coulombiana esterna viene "schermata" ad opera della nube costituita dalle altre particelle del sistema. La teoria di Hartree-Fock, formulata successivamente a completamento dello schema di Hartree in maniera tale da vincolare la teoria alle richieste del principio di esclusione di Pauli, presenta un ulteriore termine, detto di *scambio*, grazie al quale si tiene conto della natura fermionica delle particelle costituenti il sistema. Per quanto la teoria Hartree-Fock abbia fornito rispetto alla approssimazione di particelle indipendenti previsioni per le osservabili in migliore accordo con i dati sperimentali, essa non riusciva comunque a spiegare molti altri fatti.

Conseguentemente, a partire dalla teoria Hartree-Fock sono state sviluppate altre teorie, esatte o di approssimazione migliore, che hanno fornito sicuramente dei risultati migliori. Descriveremo dettagliatamente la Teoria del Funzionale Densità (DFT), nell'ambito della quale si è svolto soprattutto il lavoro che concerne questa tesi, e parleremo anche, in modo meno approfondito, dell'altra

teoria fondamentale che è la Teoria Quantistica di Campo a Molte Particelle, detta anche teoria delle funzioni di Green.

## 1.2 Densità e funzioni di Green

Definiremo ora le quantità e le grandezze fisiche fondamentali a cui nel seguito sarà ampiamente fatto riferimento; ulteriori definizioni e precisazioni sono comunque riportati in appendice A.

L'operatore *densità*  $\hat{\rho}(r)$ , che rappresenta la densità fermionica (elettronica) in un certo punto dello spazio  $r$ , è definito

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) \hat{\psi}_{\alpha}(r). \quad (1.8)$$

La densità media dello stato fondamentale del sistema

$$\rho(r) = \langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle, \quad (1.9)$$

è la quantità fondamentale che entra nella Teoria del Funzionale Densità.

E' conveniente introdurre la rappresentazione di Heisenberg, nella quale gli stati quantistici sono indipendenti dal tempo e coincidenti con gli stati della rappresentazione di Schrödinger al tempo  $t = 0$ ,

$$|\Psi\rangle^H = e^{i\hat{H}t} |\Psi(t)\rangle^S = |\Psi(t=0)\rangle^S, \quad (1.10)$$

mentre gli operatori acquisiscono una dipendenza dal tempo data dalla trasformazione

$$\hat{\psi}_{\alpha}^H(r, t) = e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}_{\alpha}^S(r) e^{-i\hat{H}t}, \quad (1.11)$$

e obbediscono ad una equazione del moto

$$i\partial_t \hat{\psi}_{\alpha}^H(r, t) = \left[ \hat{\psi}_{\alpha}^H(r, t), \hat{H} \right]. \quad (1.12)$$

Ovviamente, visto che l'hamiltoniana commuta con sé stessa ed è indipendente dal tempo, la rappresentazione di Heisenberg per l'hamiltoniana coincide con la rappresentazione di Schrödinger.

Esplicitando l'equazione del moto per l'operatore di campo otteniamo

$$i\partial_t \hat{\psi}_{\alpha}^H(r, t) = \left[ -\frac{1}{2} \partial_r^2 + v(r) + \sum_{\beta} \int dr' w(r, r') \hat{\psi}_{\beta}^{H\dagger}(r', t) \hat{\psi}_{\beta}^H(r', t) \right] \hat{\psi}_{\alpha}^H(r, t), \quad (1.13)$$

Possiamo ora definire la *funzione di Green* ad una particella, o *propagatore*, come il valore di aspettazione sullo stato fondamentale a  $N$  particelle del prodotto tempo-ordinato degli operatori di campo fermionici in rappresentazione di Heisenberg:

$$G_{\alpha\beta}(rt, r't') = -i \langle \Psi | T \{ \hat{\psi}_{\alpha}^H(rt) \hat{\psi}_{\beta}^{H\dagger}(r't') \} | \Psi \rangle. \quad (1.14)$$

Il propagatore ha la seguente interpretazione fisica: per  $t > t'$  rappresenta l'ampiezza di probabilità che un fermione (elettrone) aggiunto al sistema di  $N$  particelle nel punto  $r'$  al tempo  $t'$ , sia trovato nel punto  $r$  al tempo  $t$ ; in maniera analoga, per  $t' > t$  descrive la propagazione di una lacuna da  $t$  in  $r$  a  $t'$  in  $r'$ . La funzione di Green contiene le seguenti importanti informazioni:

1. Il valore di aspettazione di qualsiasi operatore di particella singola.

Ad esempio la densità può essere espressa in termini della funzione di Green attraverso l'uguaglianza

$$\rho(r) = -i \lim_{t' \rightarrow t^+} \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}(rt, r't'). \quad (1.15)$$

Dunque eleggendo la densità a parametro fondamentale, così come si fa nella Teoria del Funzionale Densità, stiamo rinunciando ad un certo numero di informazioni che si avrebbero in una teoria che si avvale soprattutto della funzione di Green.

2. L'energia di stato fondamentale del sistema.

Vedremo come nella Teoria del Funzionale Densità l'energia possa essere espressa più convenientemente come funzionale della densità. Tuttavia possiamo esprimerla in termini della funzione di Green di singola particella (a rigore, non essendo  $\hat{H}$  un operatore di particella singola, sarebbe necessaria la funzione di Green a due particelle) attraverso la formula dovuta a Galitskii e Migdal [10]

$$E = -\frac{i}{2} \int dr \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{r' \rightarrow r} \left[ i\partial_t - \frac{\partial_r^2}{2} \right] G(rt, r't'). \quad (1.16)$$

3. Lo spettro di eccitazione del sistema.

Risulta dunque possibile studiare il comportamento di singola particella così come i fenomeni collettivi.

Dalla equazione del moto per l'operatore di campo otteniamo le equazioni del moto per la funzione di Green ad una particella:

$$\begin{aligned} & \left[ i\partial_{t_1} + \frac{1}{2}\partial_{r_1}^2 - v(r_1) \right] G_{\alpha\beta}(r_1t_1, r_2t_2) + \\ & + i \sum_{\gamma} \int dr_3 w(r_1, r_3) G_{\alpha\gamma\beta\gamma}(r_1t_1, r_3t_3^+, r_2t_2, r_3t_3^{++}) = \delta_{\alpha\beta} \delta(r_1, r_2) \delta(t_1, t_2), \end{aligned} \quad (1.17)$$

dove è stato necessario introdurre la funzione di Green a due particelle

$$\begin{aligned} & G_{\alpha\beta\gamma\delta}(r_1t_1, r_2t_2, r_3t_3, r_4t_4) = \\ & = (-i)^2 \langle \Psi | T \{ \hat{\psi}_{\alpha}^H(r_1t_1) \hat{\psi}_{\beta}^H(r_2t_2) \hat{\psi}_{\delta}^{H\dagger}(r_4t_4) \hat{\psi}_{\gamma}^{H\dagger}(r_3t_3) \} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Con la notazione  $t^+$  (o  $t^{++}$ ) intendiamo  $t + \delta$  (o  $t + 2\delta$ ) dove  $\delta$  è una quantità arbitrariamente piccola; essa ha lo scopo di far agire gli operatori nel giusto ordine, una volta che abbiamo applicato il prodotto di ordinamento temporale  $T\{\dots\}$ .

Alla stessa stregua, qualora volessimo scrivere l'equazione del moto per la funzione di Green a due particelle, dovremmo introdurre la funzione di Green a tre particelle. Il discorso si ripete analogo per tutte le funzioni di Green più complesse.

Sia nella teoria del funzionale densità che nella teoria di campo quantistica a molte particelle, riveste grande importanza il sistema cosiddetto *non-interagente*, ossia il sistema per il quale  $w = 0$ . Ad esempio in un approccio perturbativo alla teoria, si considera uno sviluppo perturbativo in  $w(r, r') = e^2/(r - r')$  (o meglio in  $e^2$ ), nel quale l'approssimazione di ordine 0 è costituita appunto dal sistema non-interagente. Occorre subito precisare che lo sviluppo perturbativo viene considerato solamente per l'interazione a due particelle  $w$ , e non anche per l'interazione con il potenziale esterno  $v$ , che invece viene trattata esattamente.

Possiamo dunque a questo punto introdurre la funzione di Green  $G^{(0)}$  del sistema non interagente che obbedirà alla equazione

$$\left[ i\partial_{t_1} + \frac{1}{2}\partial_{r_1}^2 - v(r_1) \right] G_{\alpha\beta}^{(0)}(r_1 t_1, r_2 t_2) = \delta_{\alpha\beta} \delta(r_1, r_2) \delta(t_1, t_2), \quad (1.19)$$

ossia è definita come la funzione di Green dell'operatore costituito dalla parte di particella singola,  $H^{(0)}$ , dell'hamiltoniana totale. Notiamo che  $G^{(0)}$  non rappresenta la funzione di Green relativa ad un fermione libero. Essa descrive piuttosto la propagazione di un fermione in presenza di un potenziale  $v(r)$ , vale a dire che se ad esempio  $v(r)$  è il potenziale periodico cristallino, in  $G^{(0)}$  saranno presenti effetti dovuti al cristallo (eccitazione di fononi, polaroni, coppie di Cooper). La funzione di Green  $G^{(0)}$  e il propagatore di un fermione libero  $G_{\text{free}}^{(0)}$  sono comunque legati da una equazione alla Dyson che diagrammaticamente può essere scritta:

$$\begin{array}{c} \bullet \xleftarrow{G^{(0)}} \bullet \\ \bullet \xleftarrow{G_{\text{free}}^{(0)}} \bullet + \begin{array}{c} \times \\ \vdots \\ \bullet \xleftarrow{v} \bullet \end{array} \end{array} \quad (1.20)$$

## Capitolo 2

# La Teoria del Funzionale Densità

La nozione in base alla quale le proprietà di stato fondamentale di sistemi quantistici a molte particelle possono essere caratterizzate solamente in termini della matrice densità ad una particella, non è ovvia a priori. Abbiamo mostrato, ad esempio, come l'energia di stato fondamentale possa essere espressa in termini della funzione di Green ad una particella e come sia necessaria, per determinare questa funzione, la risoluzione di un sistema di equazioni differenziali in cui sono coinvolte tutte le funzioni di Green a  $n$  particelle, con  $n \leq N$ . In un formalismo che utilizzi le matrici densità, questo problema mostra una difficoltà analoga.

Contro la complessità di un tale problema, l'asserzione del teorema di Hohenberg e Kohn in base alla quale, come vedremo, sia almeno in linea di principio possibile una esatta rappresentazione delle proprietà di stato fondamentale di un sistema a molte particelle in termini solamente della densità di stato fondamentale, costituisce senz'altro una svolta essenziale nella teoria.

Il principio variazionale stabilito dal teorema di Hohenberg-Kohn secondo il quale la densità di stato fondamentale può essere calcolata senza risolvere l'equazione di Schrödinger coinvolgendo solamente funzionali della densità, e quindi il contributo dato dall'approccio di Kohn e Sham che introduce un quadro equivalente basato su orbitali di singola particella e ne stabilisce un fondamento rigoroso, conducono poi ad una teoria realmente efficace ed in grado di calcolare proprietà con un grado di accuratezza che si confronta favorevolmente con teorie molto più complesse e con l'esperimento.

Illustreremo in questo capitolo i fondamenti della Teoria del Funzionale Densità (DFT), dall'enunciazione del teorema di Hohenberg-Kohn, ponendo molta attenzione alle ipotesi che sono alla base del teorema e che ne restringono l'ambito di validità, fino all'illustrazione dello schema di Kohn-Sham, giungendo infine all'introduzione della Approssimazione di Densità Locale, oramai uno schema classico della teoria, della quale verranno discussi i motivi del successo.

I principi e le idee alla base di questo capitolo sono soprattutto dovute al

contributo originale di figure eminenti quali P. Hohenberg, W. Kohn e L. J. Sham. Per il ruolo che hanno giocato durante gli ultimi venti anni nei campi della fisica, della chimica e persino della biologia, esse hanno valso il premio Nobel per la chimica 1998 a Walter Kohn.

## 2.1 Introduzione

Partiamo dall'hamiltoniana  $\hat{H}$  definita nella (1.2). Distinguiamo ora due casi possibili. Il primo è quello in cui l'hamiltoniana a potenziale esterno  $v(r)$  possiede un singolo stato fondamentale *non degenerare*  $\Psi$  di energia  $E$ :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

Se definiamo  $\mathcal{V}$  come l'insieme dei potenziali esterni  $v(r)$  modulo costante che verifica questa proprietà e  $\mathcal{Y}$  come l'insieme degli stati fondamentali  $\Psi$  corrispondente a  $\mathcal{V}$ , attraverso le soluzioni all'equazione di Schrödinger risulta banalmente definita una applicazione surgettiva

$$C : v(r) \in \mathcal{V} \rightarrow \Psi \in \mathcal{Y}. \quad (2.2)$$

Per costruzione  $\mathcal{Y}$  non contiene infatti elementi non associati ad un qualche elemento in  $\mathcal{V}$ .

Per tutte le funzioni d'onda di stato fondamentale contenute in  $\mathcal{Y}$ , possiamo poi calcolare la densità di stato fondamentale

$$\rho(r) = \langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle, \quad (2.3)$$

stabilendo così una seconda applicazione surgettiva:

$$D : \Psi \in \mathcal{Y} \rightarrow \rho(r) \in \mathcal{N}, \quad (2.4)$$

dove  $\mathcal{N}$  è l'insieme delle densità di stato fondamentale corrispondente a  $\mathcal{Y}$ .

Considereremo a parte il secondo caso, quello cioè in cui l'equazione agli autovalori conduce a stati fondamentali degeneri. In tal caso non è possibile definire l'applicazione  $C$  poiché ad ogni potenziale  $v(r)$  potranno essere associati più stati fondamentali. Mentre invece l'applicazione  $D$  resta ben definita poiché ciascun stato fondamentale continua ad essere associato ad una ben definita densità.

Formuleremo per il momento il teorema di Hohenberg-Kohn per il caso di stato fondamentale non degenerare e vedremo in seguito cosa cambia nel caso degenerare.

## 2.2 Il teorema di Hohenberg e Kohn

Il teorema di Hohenberg-Kohn [Hohenberg e Kohn, 1964] formula tre distinte tesi:

**Teorema 2.1 (Hohenberg-Kohn)**

**1 (Invertibilità)** *Il valore di aspettazione sullo stato fondamentale di una qualsiasi osservabile  $\hat{O}$  è un funzionale univoco  $O[\rho]$  della densità di stato fondamentale  $\rho(r)$ ; in particolare l'energia di stato fondamentale è un funzionale  $E[\rho]$  della densità;*

**2 (Accesso variazionale)** *Essendo dato il potenziale esterno  $v(r)$ , ed esprimendo l'energia di stato fondamentale come funzionale della densità  $E_v[\rho]$  parametrizzato da  $v(r)$ , il funzionale è stazionario, e in particolare presenta un minimo assoluto, in corrispondenza della esatta densità di stato fondamentale  $\rho(r)$ ;*

**3 (Universalità)** *Definendo  $F$  come il termine di energia cinetica più il termine di interazione a molti corpi,  $F = T + W$ , della energia totale di stato fondamentale  $E$ , esso è un funzionale universale  $F[\rho]$  della densità, nel senso che, essendo fissata l'interazione a due particelle  $w(r, r')$ , ha la stessa dipendenza funzionale dalla densità qualunque sia il sistema in considerazione, ossia qualunque sia il potenziale esterno  $v(r)$  del sistema.*

La prima tesi ci mostra immediatamente la rilevanza del teorema di Hohenberg e Kohn. Infatti, dato un sistema quantistico, il valore di aspettazione di una qualsiasi variabile è determinato conoscendo la funzione d'onda in cui si trova il sistema; per un sistema a  $N$  particelle questa è una funzione  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  di  $N$  variabili. Nel caso in cui il sistema risulti in qualche modo fattorizzabile, è necessario comunque conoscere le  $N$  funzioni d'onda di singola particella (quasi-particella)  $\phi_i(r)$  nel cui stato si trovano le  $N$  particelle del sistema. La prima tesi del teorema di Hohenberg-Kohn ci assicura che, almeno per quanto riguarda lo stato fondamentale e il valore di aspettazione sullo stato fondamentale di una qualsiasi osservabile, è sufficiente conoscere la densità di stato fondamentale  $\rho(r)$ . Grazie alla prima tesi, ovvero alla drastica riduzione dei gradi di libertà necessari a descrivere il sistema nel passaggio da un formalismo in cui è richiesta la funzione d'onda ad un altro in cui è richiesta solo la densità, la risoluzione del problema è evidentemente semplificata.

La seconda tesi ci fornisce invece un metodo per poter calcolare la densità di stato fondamentale, conosciuta la quale lo stato del sistema è completamente determinato. L'energia e l'esatta densità di stato fondamentale sono infatti ottenute per minimizzazione del funzionale  $E_v[\rho]$ , ossia risolvendo l'equazione:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \left( E_v[\rho] - \mu \int dr \rho(r) \right) = 0, \quad (2.5)$$

dove, attraverso l'introduzione del moltiplicatore di Lagrange  $\mu$ , abbiamo anche imposto il vincolo della conservazione del numero di particelle.

La terza tesi, infine, ci guida ad una possibile costruzione del funzionale energia  $E_v[\rho]$ . Dato  $v(r)$ , è immediato costruire il termine  $V[\rho]$  di interazione col potenziale esterno,

$$V[\rho] = \int dr v(r)\rho(r). \quad (2.6)$$

Resta ora il problema di determinare la forma per la restante parte  $F[\rho]$  del funzionale che, tra l'altro, contiene il complicato termine di interazione a molte particelle. La terza tesi afferma che  $F[\rho]$  ha una dipendenza funzionale universale, ossia il funzionale ha la stessa forma indipendentemente da  $v(r)$ , ovvero indipendentemente dal sistema in considerazione (è lo stesso per sistemi atomici, molecolari o di stato solido).

Dimostriamo ora il teorema cominciando dalla prima tesi. In sostanza si tratta di dimostrare che valgono le seguenti implicazioni:

$$v(r) \neq v'(r) \Leftrightarrow \Psi \neq \Psi' \Leftrightarrow \rho(r) \neq \rho'(r), \quad (2.7)$$

ossia che le applicazioni surgettive  $C$  e  $D$  definite precedentemente, sono anche iniettive e pertanto biunivoche e completamente invertibili.

Per quanto riguarda l'applicazione  $C$ , si deve dimostrare che, dati due potenziali  $v(r), v'(r) \in \mathcal{V}$  fra di loro differenti per più di una semplice costante additiva, ossia

$$\hat{V} \neq \hat{V}' + \text{cost} \quad (2.8)$$

(potenziali che differiscono per una costante additiva sono considerati equivalenti), essi conducono a due distinti stati fondamentali  $\Psi$  e  $\Psi'$ . Scriviamo le equazioni di Schrödinger per i due casi:

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{V})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.9)$$

e

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}')|\Psi'\rangle = E'|\Psi'\rangle. \quad (2.10)$$

Nell'ipotesi per assurdo che  $\Psi = \Psi'$ , sottraendo le due equazioni otteniamo

$$(\hat{V} - \hat{V}')|\Psi\rangle = (E - E')|\Psi\rangle. \quad (2.11)$$

Se ora poniamo che  $\Psi$  non sia nullo in un insieme di misura positiva, ipotesi sempre vera per potenziali che si comportino "ragionevolmente" bene ossia che non esibiscano barriere infinite<sup>1</sup>, poiché  $\hat{V}$  e  $\hat{V}'$  sono operatori moltiplicativi la (2.11) conduce a

$$\hat{V} - \hat{V}' = E - E', \quad (2.12)$$

in contraddizione con l'assunto (2.8). Dunque necessariamente deve essere

$$\Psi \neq \Psi', \quad (2.13)$$

dimostrando così che l'applicazione  $C$  è iniettiva.

Nel caso dell'applicazione  $D$  si deve dimostrare che  $\Psi \neq \Psi'$  modulo fattori di fase implica  $\rho(r) \neq \rho'(r)$ . Per il principio di Ritz e nell'ipotesi di partenza di stato fondamentale non degenerare, abbiamo la disuguaglianza

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle. \quad (2.14)$$

---

<sup>1</sup>Nel seguito discuteremo meglio questo punto, evidenziando che il caso di un sistema periodico e infinito sottoposto ad un campo elettrico esterno omogeneo non soddisfa questa ipotesi.

Il termine a destra della disuguaglianza può essere riscritto

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle = E' + \int dr \rho'(r) [v(r) - v'(r)], \quad (2.15)$$

dove abbiamo esplicitato il termine di interazione col potenziale esterno; dunque infine abbiamo

$$E < E' + \int dr \rho'(r) [v(r) - v'(r)]. \quad (2.16)$$

Analogamente, per il sistema a potenziale  $v'(r)$ , stato fondamentale  $\Psi'$  ed energia  $E'$ , abbiamo la disuguaglianza

$$E' < E + \int dr \rho(r) [v'(r) - v(r)]. \quad (2.17)$$

Nell'ipotesi per assurdo che  $\rho(r) = \rho'(r)$ , sommando le due disuguaglianze arriviamo all'ovvia contraddizione

$$E + E' < E + E', \quad (2.18)$$

per cui si conclude che

$$\rho(r) \neq \rho'(r), \quad (2.19)$$

dimostrando che l'applicazione  $D$  è iniettiva e dunque completamente invertibile:

$$D^{-1} : \rho(r) \rightarrow \Psi[\rho]. \quad (2.20)$$

Avendo mostrato come lo stato fondamentale del sistema  $\Psi[\rho]$  è funzionale univoco della densità, la prima tesi del teorema risulta dimostrata; infatti il valore di aspettazione di una qualsiasi osservabile risulterà pure un funzionale univoco della densità:

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle = O[\rho]. \quad (2.21)$$

L'applicazione inversa completa

$$(CD)^{-1} : \rho(r) \rightarrow v(r), \quad (2.22)$$

stabilisce che la densità di stato fondamentale determina univocamente (a meno di una costante) il potenziale esterno del sistema; e quindi risulta determinata anche l'intera hamiltoniana, essendo l'energia cinetica e l'interazione fra particelle già specificate. Dunque anche l'energia totale di stato fondamentale è un funzionale univoco della densità:

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle = E[\rho]. \quad (2.23)$$

La terza tesi segue immediatamente osservando che il funzionale  $F$ , definito

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle, \quad (2.24)$$

essendo l'energia cinetica e l'interazione a molte particelle specificate una volta per tutte indipendentemente dal sistema, è universale nel senso che conserva la stessa dipendenza funzionale da  $\rho$  per tutti i sistemi.

Poniamo ora che sia dato il potenziale esterno  $v(r)$ , e che quindi sia data l'energia totale

$$E_v[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle = F[\rho] + \int dr v(r)\rho(r), \quad (2.25)$$

come funzionale della densità parametrizzato da  $v(r)$ ; sia  $\rho(r)$  la densità di stato fondamentale corrispondente al potenziale  $v(r)$ . Per il principio di Rayleigh-Ritz  $E_v$  gode dell'ovvia proprietà:

$$E_v[\rho] < E_v[\rho'], \quad \forall \rho' \neq \rho. \quad (2.26)$$

Dunque la densità esatta di stato fondamentale può essere determinata per minimizzazione del funzionale  $E_v[\rho]$ . In breve, indicando con  $E_0$  l'energia di stato fondamentale, vale la relazione <sup>2</sup>

$$E_0 = \min_{\rho(r) \in \mathcal{N}} E_v[\rho]. \quad (2.27)$$

Occorre precisare che, nel modo in cui il funzionale energia è stato ora scritto, sembrerebbe un funzionale  $E[v, \rho]$  della densità e del potenziale esterno piuttosto che un funzionale univoco della densità. In realtà abbiamo già dimostrato che, data la densità, risulta determinato attraverso l'applicazione  $(CD)^{-1}$  anche il potenziale  $v(r)$ . Ossia il potenziale è a sua volta funzionale della densità,  $v[\rho](r)$ , anche se non sappiamo specificare la forma di questo funzionale, ovvero non sappiamo costruire l'applicazione  $(CD)^{-1}$ . Dunque, come conclusione,  $E[v[\rho], \rho]$  è realmente funzionale univoco della densità. Visto che il problema che ci siamo posti è quello di trovare la densità di stato fondamentale una volta specificato il potenziale esterno  $v(r)$ , siamo almeno in grado di scrivere il termine  $V[\rho]$  dell'energia totale:

$$V[\rho] = \int dr v(r)\rho(r). \quad (2.28)$$

Per il restante termine  $F[\rho]$  possiamo contare sulla preziosa indicazione che è un funzionale universale. Il funzionale  $F[\rho]$  è usualmente sviluppato in un termine di Hartree più un restante termine  $G[\rho]$ ,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r')\rho(r)\rho(r') + G[\rho]. \quad (2.29)$$

---

<sup>2</sup>In realtà sarebbe necessaria maggiore cautela nell'espressione del principio variazionale. Infatti, data una funzione  $\rho(r)$  non negativa e normalizzata ad  $N$ , non è detto che si possa sempre trovare un potenziale esterno  $v(r)$  per cui  $\rho(r)$ , a fissato  $w(r, r')$ , possa essere considerata come la densità di stato fondamentale corrispondente. In altre parole, non è detto che una qualunque *ragionevole* densità sia anche *v-rappresentabile*. Dunque il principio variazionale, formulato magari nella forma più conveniente

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} E_v[\rho] = 0,$$

necessiterebbe di una specifica corretta del dominio di validità entro il quale il funzionale è differenziabile, perlomeno in un intorno del supposto punto di minimo. Il problema della *v-rappresentabilità* è stato investigato e risolto da diversi autori, in particolare da Levy e da Lieb [12, 13], ai cui lavori rimandiamo senza fornire ulteriori specificazioni.

La forma finale per l'energia totale, funzionale della densità, è dunque

$$E_v[\rho] = \int dr v(r)\rho(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r')\rho(r)\rho(r') + G[\rho], \quad (2.30)$$

dove il funzionale  $G[\rho]$  contiene il contributo cinetico e i restanti contributi di interazione particella-particella non considerati dal termine di Hartree messo in evidenza (ossia i contributi di scambio e correlazione).

Il teorema di Hohenberg-Kohn crea la struttura, il palcoscenico, per una teoria di stato fondamentale meno complessa. Ossia di una teoria che è in grado di fornire previsioni per tutte le osservabili di stato fondamentale senza dover ricorrere alla conoscenza della funzione d'onda di stato fondamentale del sistema (l'unico parametro base della teoria è infatti la funzione densità  $\rho(r)$ ). Purtroppo però nulla ci dice su come costruire il funzionale  $G[\rho]$  (o anche  $F[\rho]$ ) o, equivalentemente, su come costruire formalmente l'applicazione  $D^{-1}$ . Per superare questa difficoltà sarà necessario introdurre lo schema proposto da Kohn e Sham che vedremo nei prossimi paragrafi.

## 2.3 Stati fondamentali degeneri

Il formalismo che abbiamo discusso nel precedente paragrafo può essere facilmente esteso anche al caso di stati fondamentali degeneri [Kohn, 1985]. In questo caso, al posto della applicazione  $C$ , possiamo definire una applicazione  $C'$  che associa ad ogni potenziale  $v(r) \in \mathcal{V}$  il sottospazio

$$\mathcal{Y}_v = \{|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^q c_i |\Psi_i\rangle\}, \quad (2.31)$$

generato dal sistema ortonormale dei  $q$  stati fondamentali degeneri  $|\Psi_1\rangle, \dots, |\Psi_q\rangle$  dell'hamiltoniana  $\hat{H}$ , ossia,

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E|\Psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, q. \quad (2.32)$$

Indicando con  $\mathcal{Y}$  l'unione di tutti i sottospazi  $\mathcal{Y}_v$  al variare di  $v$  in  $\mathcal{V}$

$$\mathcal{Y} = \bigcup_{v(r) \in \mathcal{V}} \mathcal{Y}_v, \quad (2.33)$$

l'applicazione  $C'$  è definita (Figura 2.1)

$$C' : v(r) \in \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{Y}_v \in \mathcal{Y}. \quad (2.34)$$

Ripetendo le argomentazioni del precedente paragrafo si può dimostrare che, se  $v(r)$  e  $v'(r)$  differiscono per più di una costante additiva, i due insiemi  $\mathcal{Y}_v$  e  $\mathcal{Y}_{v'}$  non hanno elementi in comune:

$$v(r) \neq v'(r) + \text{cost} \Rightarrow \mathcal{Y}_v \cap \mathcal{Y}_{v'} = \emptyset, \quad (2.35)$$

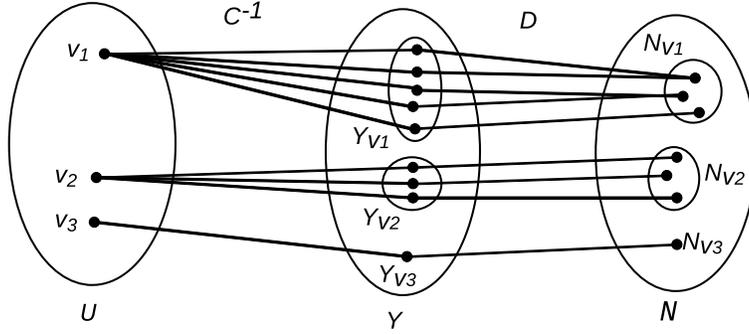


Figura 2.1: Corrispondenza fra potenziali esterni, funzioni d'onda di stato fondamentale e densità di stato fondamentale per il caso di stati fondamentali degeneri.

ossia che  $C^{-1}$  è una applicazione propria:

$$C^{-1} : \Psi \in \mathcal{Y} \rightarrow v(r) \in \mathcal{V}. \quad (2.36)$$

Indicando con  $\mathcal{N}_v$  l'insieme delle densità di stato fondamentale corrispondenti ad un dato  $v(r)$ ,

$$\mathcal{N}_v = \{\rho(r) | \rho(r) = \langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle, \Psi \in \mathcal{Y}_v\}, \quad (2.37)$$

e con  $\mathcal{N}$  l'unione di tutti gli  $\mathcal{N}_v$ ,

$$\mathcal{N} = \bigcup_{v(r) \in \mathcal{V}} \mathcal{N}_v, \quad (2.38)$$

si può dimostrare, in completa analogia a quanto già mostrato nel caso non degenero, che due stati fondamentali  $\Psi$  e  $\Psi'$  associati a differenti potenziali  $v(r) \neq v'(r) + \text{cost}$ , conducono necessariamente a differenti densità  $\rho(r) \neq \rho'(r)$ , ossia che i sottoinsiemi  $\mathcal{N}_v$  sono tutti disgiunti (Figura 2.1).

Resta così dimostrato che  $(CD)^{-1}$  è una applicazione propria,

$$(CD)^{-1} : \rho(r) \in \mathcal{N} \rightarrow v(r) \in \mathcal{V}, \quad (2.39)$$

e la densità di uno qualsiasi degli stati fondamentali degeneri determina univocamente il potenziale esterno.

Rispetto al caso non degenero però, la applicazione  $D$  non è più invertibile. Ad una data densità può non corrispondere un unico stato fondamentale: non esiste un funzionale univoco  $\Psi[\rho]$ ; Conseguentemente il valore di aspettazione di un qualsiasi operatore sullo stato fondamentale non può più essere considerato un funzionale univoco della densità. Ciò è rilevante, in quanto dovrebbe portare a difficoltà nella derivazione di un principio variazionale, poiché per la formulazione del principio variazionale il requisito principale è l'univocità del

funzionale  $F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle$ . Per questa particolare quantità è comunque dimostrabile l'esistenza di un funzionale univoco della densità: innanzitutto notiamo che, per l'esistenza dell'inversa  $(CD)^{-1}$ , possiamo definire il funzionale  $v[\rho](r)$  e di conseguenza anche il funzionale univoco<sup>3</sup>

$$V[\rho] = \int dr v[\rho](r)\rho(r). \quad (2.40)$$

Sappiamo poi che l'energia totale  $E$  associata ai diversi stati fondamentali degeneri e alle densità (una o più) corrispondenti, è ovviamente la stessa. Dunque è evidente che anche il funzionale  $F[\rho]$ , definito

$$F[\rho] = E - V[\rho], \quad (2.41)$$

è funzionale univoco della densità. Scrivendo ora il funzionale  $F$  nella forma

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle, \quad (2.42)$$

dove con  $\Psi[\rho]$  intendiamo uno qualsiasi dei possibili stati fondamentali corrispondenti alla densità  $\rho(r)$ , possiamo alla fine definire il funzionale energia totale

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int dr v(r)\rho(r), \quad (2.43)$$

che, come nel caso non degenero, gode della proprietà variazionale per la quale è minimo in corrispondenza a tutte le densità di stato fondamentale  $\rho(r)$  associate al dato  $v(r)$ . Per tutte le altre densità  $\rho'(r)$  si trova invece che

$$E_v[\rho'] > E_v[\rho]. \quad (2.44)$$

## 2.4 Le equazioni di Kohn e Sham

Una volta dimostrato, con il teorema di Hohenberg-Kohn, che l'energia è un funzionale univoco della densità, resta il problema di trovare la corretta espressione per il funzionale. Finora sappiamo solo come scrivere il termine  $V[\rho]$ , mentre non conosciamo la forma per  $F[\rho]$ , ossia per il termine cinetico e per il termine di interazione fermione-fermione.

Allo scopo di superare questa difficoltà, Kohn e Sham [Kohn e Sham, 1965] formularono uno schema, noto come schema di Kohn-Sham, in cui, parallelamente al sistema reale interagente che è oggetto del nostro studio, si introduce un sistema ausiliario  $s$  fittizio, di  $N$  particelle non interagenti soggette ad un potenziale esterno  $v_s(r)$ . Esso sarà descritto da una hamiltoniana

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s. \quad (2.45)$$

---

<sup>3</sup>In realtà sia  $v[\rho](r)$  che  $V[\rho]$  non sono univoci, ma definiti a meno di una costante additiva. Abbiamo già visto che in corrispondenza ad una certa densità  $\rho(r)$  esiste tutta una classe di equivalenza di potenziali  $v(r)$  differenti tra loro per una costante additiva. L'ambiguità dovuta alla costante additiva tuttavia si cancella allorché consideriamo la (2.41), poiché anche l'energia totale  $E$  è determinata dalla densità a meno di una costante.

Secondo il teorema di Hohenberg-Kohn, anche per il sistema  $s$  esisterà un funzionale univoco

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int dr v_s(r)\rho(r), \quad (2.46)$$

per il quale l'equazione variazionale  $\delta E_s[\rho] = 0$  restituisce l'esatta densità di stato fondamentale  $\rho_s(r)$  corrispondente a  $v_s(r)$ .  $T_s[\rho]$  denota l'energia cinetica del sistema di particelle non interagenti, funzionale universale della densità.

L'asserzione centrale dello schema di Kohn e Sham formulail seguente:

**Teorema 2.2** *Per ogni sistema interagente a potenziale esterno  $v(r)$  e densità di stato fondamentale  $\rho(r)$ , esiste associato un sistema non interagente  $s$  a potenziale esterno di singola particella locale  $v_s(r)$ , tale che la densità di stato fondamentale  $\rho_s(r)$  sia uguale a  $\rho(r)$ :*

$$\rho(r) = \rho_s(r). \quad (2.47)$$

Più precisamente, le densità interagenti  $v$ -rappresentabili sono assunte essere anche non-interagenti  $v$ -rappresentabili.

Per un sistema non interagente l'equazione di Schrödinger è disaccoppiabile in termini di  $N$  equazioni di singola particella

$$\left(-\frac{1}{2}\partial_r^2 + v_s(r)\right)\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r). \quad (2.48)$$

Nel caso in cui l'ultimo ( $N$ -esimo) autovalore sia non degenere, lo stato fondamentale del sistema è non degenere, e può essere espresso come determinante di Slater dei primi  $N$  orbitali dell'equazione di singola particella, mentre la densità di stato fondamentale  $\rho_s(r)$ , e quindi per assunzione  $\rho(r)$ , possiede un'unica rappresentazione (a meno di trasformazioni unitarie)

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2. \quad (2.49)$$

Una volta assunta l'esistenza di un potenziale  $v_s(r)$  in grado di generare una data densità  $\rho(r)$  attraverso le (2.48) e (2.49), l'unicità di  $v_s(r)$  consegue dal teorema di Hohenberg-Kohn. Cosicché gli orbitali di singola particella  $\phi_i(r)$  sono funzionali univoci della densità  $\rho(r)$ ,

$$\rho(r) \rightarrow \phi_i[\rho](r); \quad (2.50)$$

Ne segue che anche l'energia cinetica non interagente

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i^*[\rho](r) \left(-\frac{1}{2}\partial_r^2\right) \phi_i[\rho](r), \quad (2.51)$$

è funzionale univoco della densità.

Il problema è ora di trovare il potenziale ausiliario  $v_s(r)$  del sistema non interagente che è associato alla densità  $\rho(r)$  attraverso le (2.48) e (2.49). A tal

fine è utile riscrivere il funzionale energia totale per il sistema interagente  $E_v[\rho]$ , mettendo in evidenza il termine di Hartree e il termine cinetico  $T_s[\rho]$  del sistema non interagente:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int dr v(r)\rho(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \rho(r)w(r,r')\rho(r') + E_{xc}[\rho], \quad (2.52)$$

dove il funzionale di *scambio e correlazione*  $E_{xc}[\rho]$  è formalmente definito

$$E_{xc}[\rho] = G[\rho] - T_s[\rho]. \quad (2.53)$$

Il teorema di Hohenberg-Kohn assicura che  $E_v[\rho]$  è stazionario per piccole variazioni  $\delta\rho(r)$  intorno al minimo costituito dalla densità di stato fondamentale  $\rho(r)$ , cioè

$$\begin{aligned} 0 &= \delta E_v = E_v[\rho + \delta\rho] - E_v[\rho] \\ &= \delta T_s + \int dr \delta\rho(r) \left[ v(r) + \int dr' w(r,r')\rho(r') + v_{xc}[\rho](r) \right], \end{aligned} \quad (2.54)$$

dove con  $v_{xc}[\rho](r)$  abbiamo indicato il *potenziale di scambio e correlazione*, definito come derivata funzionale dell'energia di scambio e correlazione rispetto alla densità:

$$v_{xc}[\rho](r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)}. \quad (2.55)$$

Anche per la densità  $[\rho(r) + \delta\rho(r)]$ , in virtù dell'assunzione centrale stabilita all'inizio, esiste un sistema non interagente a potenziale  $[v_s(r) + \delta v_s(r)]$  che fornisce una rappresentazione unica della densità in termini di orbitali di particella singola normalizzati  $[\phi_i(r) + \delta\phi_i(r)]$ . In termini delle variazioni sugli orbitali, la variazione su  $T_s[\rho]$  sarà data da:

$$\begin{aligned} \delta T_s &= \sum_{i=1}^N \int dr \left[ \delta\phi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2}\partial_r^2 \right) \phi_i(r) + \phi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2}\partial_r^2 \right) \delta\phi_i(r) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \int dr \left[ \delta\phi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2}\partial_r^2 \right) \phi_i(r) + \delta\phi_i(r) \left( -\frac{1}{2}\partial_r^2 \right) \phi_i^*(r) \right], \end{aligned}$$

dove l'ultima equazione segue dal teorema di Green. In forza del fatto che gli orbitali  $\phi_i(r)$  soddisfano l'equazione di Schrödinger (2.48), si ottiene

$$\begin{aligned} \delta T_s &= \sum_{i=1}^N \int dr [\delta\phi_i^*(r)(\epsilon_i - v_s(r))\phi_i(r) + \delta\phi_i(r)(\epsilon_i - v_s(r))\phi_i^*(r)] \\ &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i \int dr \delta|\phi_i(r)|^2 - \sum_{i=1}^N \int dr v_s(r)\delta|\phi_i(r)|^2, \end{aligned} \quad (2.56)$$

essendo

$$\delta|\phi_i(r)|^2 = |\phi_i(r) + \delta\phi_i(r)|^2 - |\phi_i(r)|^2 = \phi_i^*(r)\delta\phi_i(r) + \phi_i(r)\delta\phi_i^*(r). \quad (2.57)$$

Dal momento che il primo termine della (2.56) è nullo, perché sia  $\phi_i$ , sia  $\phi_i + \delta\phi_i$  sono normalizzate all'unità, l'espressione (2.57) si riduce a

$$\delta T_s = - \int dr v_s(r) \delta\rho(r), \quad (2.58)$$

che, sostituita nella (2.54), conduce all'espressione finale

$$v_s(r) = v(r) + \int dr' w(r, r') \rho(r') + v_{xc}[\rho](r). \quad (2.59)$$

Le equazioni (2.48), (2.49) e (2.59), che qui di seguito riscriviamo

$$\begin{cases} \left( -\frac{1}{2} \partial_r^2 + v_s(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \\ \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \\ v_s(r) = v(r) + \int dr' w(r, r') \rho(r') + v_{xc}[\rho](r) \end{cases} \quad (2.60)$$

rappresentano lo schema classico delle equazioni di Kohn e Sham. Grazie ad esse, è realmente possibile calcolare in modo efficace le proprietà di stato fondamentale di un qualsiasi sistema. Il grado di accuratezza dei risultati ottenuti dipende fortemente dall'approssimazione che si intende usare per l'unico termine che ancora resta indefinito, ossia il potenziale di scambio e correlazione  $v_{xc}[\rho](r)$  di cui ci occuperemo in seguito.

Siccome il potenziale di singola particella del sistema ausiliario non interagente, Eq. (2.59), dipende dalla densità, l'intero set di equazioni deve essere risolto autoconsistentemente. Partendo da una determinata approssimazione per la densità, si calcola il potenziale efficace attraverso la (2.59), che si sostituisce alla equazione di Schrödinger di singola particella, Eq. (2.48); con gli orbitali ottenuti dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger si ricalcola poi l'approssimazione successiva per la densità del sistema non interagente, e quindi si ricomincia il ciclo. Il procedimento deve essere ripetuto finché tutte le quantità non arrivano a convergenza, ossia non cambiano apprezzabilmente da un livello di approssimazione al successivo.

Lo schema contiene come particolari approssimazioni il metodo Hartree-Fock-Slater (ottenuto trascurando il termine di correlazione e prendendo come termine di scambio quello della teoria Hartree-Fock) e il metodo  $X\alpha$  di Slater. Ma poiché esso descrive anche effetti di correlazione, deve essere considerato un'approssimazione oltre e migliore rispetto al metodo Hartree-Fock. Inoltre rispetto ad esso ha il vantaggio di essere uno schema *locale* (il termine di scambio e correlazione a differenza dell'Hartree-Fock viene usualmente approssimato con espressioni locali). Questo fa sì che il costo computazionale della risoluzione delle equazioni di Kohn-Sham sia inferiore a quello richiesto per la risoluzione delle equazioni di Hartree-Fock.

L'unico punto ancora non sviluppato dello schema di Kohn-Sham è il funzionale di scambio e correlazione. A tal riguardo cerchiamo di trovare una forma

più esplicita. Dalla (2.53), sviluppando il funzionale  $G[\rho]$ , si può notare che esso è composto di una parte cinetica più un'altra parte legata all'interazione particella-particella:

$$E_{xc}[\rho] = \left( W[\rho] - \frac{1}{2} \int dr dr' \rho(r) w(r, r') \rho(r') \right) + (T[\rho] - T_s[\rho]). \quad (2.61)$$

Il contributo cinetico, spesso erroneamente dimenticato in letteratura essendo portati a confondere l'energia cinetica del sistema non interagente con quella del sistema interagente, è invece non nullo; infatti i due funzionali  $T[\rho]$  e  $T_s[\rho]$  sono definiti

$$T[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.62)$$

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s[\rho] | \hat{T} | \Psi_s[\rho] \rangle, \quad (2.63)$$

e dunque a priori non hanno la stessa dipendenza funzionale da  $\rho$ . Si dimostra altresì che tale contributo è non negativo:

$$T_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \geq 0. \quad (2.64)$$

Anche questa diseuguaglianza è una immediata conseguenza del principio di Rayleigh-Ritz.

Resta infine da chiarire un punto fondamentale: gli orbitali e gli autovalori cosiddetti di Kohn e Sham, ossia le  $\phi_i(r)$  e gli  $\epsilon_i$  della equazione (2.48), non hanno alcuna interpretazione fisica diretta. Ciò significa che nella DFT non vale l'analogo del teorema di Koopman, per il quale nella teoria Hartree-Fock si possono interpretare gli autovalori della equazione di Hartree-Fock come le energie di ionizzazione da spendere per rimuovere gli elettroni dal sistema<sup>4</sup>; infatti in questo caso gli autovalori e le autofunzioni di Kohn-Sham non si riferiscono al sistema reale interagente, bensì ad un sistema non interagente fittizio. Tutto lo schema di Kohn-Sham, a ben guardare, non è niente altro che un artificio matematico, un metodo che consente di calcolare la densità di stato fondamentale  $\rho(r)$ . Una volta che quest'ultima è stata ottenuta, essa può essere utilizzata per calcolare tutte le restanti proprietà del sistema, a patto che siano noti gli opportuni funzionali. Inoltre bisogna sottolineare che lo schema della teoria è in grado di determinare solo le proprietà di stato fondamentale: infatti il teorema di Hohenberg-Kohn stabilisce che sono funzionali univoci della densità di stato fondamentale solamente i valori di aspettazione di osservabili calcolati sullo stato fondamentale. Dunque le energie di eccitazione del sistema sono sicuramente relegate al di fuori della teoria. Esistono tuttavia schemi più complessi della DFT nei quali si cerca di prendere in considerazione perlomeno i primi livelli eccitati.

---

<sup>4</sup>L'argomento è ancora molto discusso in letteratura, ma la maggior parte degli autori sembra ormai propensa a ritenere che l'ultimo autovalore occupato di Kohn-Sham ha una diretta interpretazione fisica come energia di ionizzazione.

## 2.5 L'approssimazione di densità locale

Nello schema di Kohn e Sham, l'unico termine del funzionale energia che a tutt'oggi non si sa trattare è il termine di scambio e correlazione  $E_{xc}[\rho]$ . E' perciò evidentemente necessario trovare per esso approssimazioni opportune, basando ci sui risultati ottenuti grazie all'altra fondamentale teoria, ossia alla teoria di campo quantistica a molte particelle. Di fatto quest'ultima è in grado di trattare facilmente solo un particolare sistema idealizzato, il cosiddetto gas elettronico omogeneo, un sistema in cui il potenziale esterno assume un valore costante e quindi la densità del sistema necessariamente è omogenea<sup>5</sup>. Per questo sistema la teoria di campo quantistica a molte particelle fornisce (come si vedrà in seguito) stime ragionevoli della densità di energia di scambio e correlazione. Conseguentemente anche la DFT, utilizzando questi risultati, è in grado di trattare esattamente il sistema gas elettronico omogeneo.

Sistemi che invece si discostano poco dal modello di gas elettronico omogeneo, cioè che hanno una densità lentamente variabile, possono essere descritti con successo ricorrendo alla cosiddetta Approssimazione di Densità Locale (LDA). Essa consiste nell'applicare i risultati acquisiti nello studio del modello del gas elettronico omogeneo anche a sistemi disomogenei. In particolare, essendo conosciuta la densità di energia di scambio e correlazione  $e_{xc}^{\text{HEG}}(\rho_0)$  per il gas elettronico omogeneo, la LDA consiste nell'approssimare la densità di energia di scambio e correlazione di un sistema qualsiasi con l'espressione

$$e_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(r)) = e_{xc}^{\text{HEG}}(\rho_0)|_{\rho_0 \rightarrow \rho(r)}. \quad (2.65)$$

Ad esempio il risultato della teoria Hartree-Fock per la densità di energia di scambio del gas elettronico omogeneo

$$e_x^{\text{HEG}}(\rho_0) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3}\rho_0^{4/3}, \quad (2.66)$$

può essere già direttamente utilizzato per costruire un termine di scambio in DFT-LDA. Per il termine di correlazione esistono espressioni un po' più complesse che saranno esaminate successivamente.

Il termine di scambio e correlazione del funzionale nella LDA è pertanto

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int dr e_{xc}^{\text{HEG}}(\rho_0)|_{\rho_0 \rightarrow \rho(r)}, \quad (2.67)$$

vale a dire che la densità di energia di scambio e correlazione è approssimata con la densità di energia di scambio e correlazione del sistema omogeneo ove

---

<sup>5</sup>L'affermazione è vera a meno di fenomeni di rottura spontanea di simmetria. In realtà, già considerando il gas elettronico omogeneo, è stato teoricamente previsto che a basse densità il gas si trovi in una struttura cristallina cubica bcc (cristallo di Wigner); secondo le stime di Ceperley, la transizione di fase avverrebbe a  $r_s \simeq 100$ . Inoltre, qualora nel gas elettronico omogeneo venissero presi in considerazione anche i gradi di libertà di spin, il sistema a grandi densità dovrebbe trovarsi in una fase non polarizzata; la transizione dalla fase polarizzata a quella non polarizzata è stimata a  $r_s \simeq 20$  [Ceperley, 1984].

si sostituisca la densità costante  $\rho_0$  con la densità locale  $\rho(r)$  del sistema non omogeneo.

Ci si aspetta che sistemi per i quali la densità vari lentamente nello spazio e che localmente possano essere considerati omogenei, siano ragionevolmente descritti dalla LDA. Sorprendentemente si trova che l'approssimazione fornisce ottimi risultati non soltanto in sistemi debolmente disomogenei, ma anche in sistemi a forte disomogeneità quali atomi e molecole. I risultati ottenuti grazie alla LDA sono in genere in buon accordo (nell'ordine di qualche per cento) con i dati sperimentali quali costanti reticolari, costanti elastiche, frequenze fononiche, etc. Ci sono diverse eccezioni: fra queste vanno evidenziati i risultati DFT-LDA per la costante dielettrica, l'oggetto di questa tesi, che in teoria ci si aspetterebbe fosse prevista con una precisione di ordine confrontabile a quello ottenuto per le altre osservabili di stato fondamentale.

Inoltre un altro evidente successo è il fatto che la struttura elettronica (orbitali e livelli energetici) di Kohn e Sham ottenuta in LDA, pur non essendo in alcun modo rappresentativa di una situazione fisica (si riferisce pur sempre alla struttura elettronica di un sistema fittizio non interagente) si trova in buon accordo sperimentale con i dati sperimentali di fotoemissione a meno del cosiddetto problema della *gap*, una sistematica sottostima della *gap* presente in semiconduttori e isolanti. Ovviamente la *gap* è da considerarsi una proprietà di stato eccitato, relegata al di fuori quindi delle possibilità della DFT stessa (e non della LDA come in un primo momento si era supposto). Nonostante ciò, la LDA è riuscita a fornire così numerosi e sensazionali risultati da affermarsi quale schema classico della DFT.

Si impone pertanto la ricerca di una spiegazione per questo successo, se non altro per avere indicazioni sulla direzione da prendere qualora ci si prefigga, come nel caso della presente tesi, di superare l'approssimazione con l'intenzione di migliorare eventuali risultati non soddisfacenti della LDA.

## 2.6 Motivi del successo della LDA

In questo paragrafo sostanzialmente riporteremo i risultati e le conclusioni cui sono giunti Gunnarsson, Jonson e Lundqvist nel loro fondamentale lavoro del 1979 [14], che oltre a contribuire a chiarire i motivi del successo della LDA, ha proposto altre approssimazioni ad essa concorrenziali, ed inoltre ha discusso schemi in grado di superare la LDA.

La discussione seguente è basata su una variante della tecnica a integrazione su una costante di accoppiamento,  $\lambda$ , adattata al contesto della teoria del funzionale densità. Il punto di partenza è l'hamiltoniana

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda = & \hat{T} + \sum_\alpha \int dr v_\lambda(r) \hat{\psi}_\alpha^\dagger(r) \hat{\psi}_\alpha(r) + \\ & + \frac{\lambda}{2} \sum_{\alpha,\beta} \int dr dr' w(r,r') \hat{\psi}_\alpha^\dagger(r) \hat{\psi}_\beta^\dagger(r') \hat{\psi}_\beta(r') \hat{\psi}_\alpha(r), \end{aligned} \quad (2.68)$$

in cui viene introdotta, sulla interazione fermione-fermione e parallelamente sull'interazione esterna, una costante d'accoppiamento  $\lambda$ , con  $0 \leq \lambda \leq 1$ . Per il valore  $\lambda = 1$  poniamo  $v_{\lambda=1}(r) = v(r)$  e riotteniamo dunque il problema reale. Per tutti gli altri valori di  $\lambda$  il potenziale  $v_\lambda(r)$  è scelto in modo tale che la densità di stato fondamentale

$$\rho_\lambda(r) = \langle \Psi_\lambda | \hat{\rho}(r) | \Psi_\lambda \rangle, \quad (2.69)$$

sia indipendente da  $\lambda$ , ossia identica alla corretta densità di stato fondamentale del sistema interagente:

$$\rho_\lambda(r) = \rho_{\lambda=1}(r) = \rho(r). \quad (2.70)$$

Assumendo l'esistenza di un tale potenziale per ogni  $\lambda$ , il teorema di Hohenberg-Kohn ne garantisce l'unicità.

In corrispondenza del valore  $\lambda = 0$ , il potenziale  $v_\lambda(r)$  coincide con il potenziale efficace dello schema di Kohn e Sham:

$$v_{\lambda=0} = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) = v_s(r) \quad (2.71)$$

La derivata dell'energia di stato fondamentale rispetto a  $\lambda$  secondo il teorema di Hellmann-Feynman<sup>6</sup> è data da

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (2.72)$$

Sviluppando la derivata dell'hamiltoniana

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r') \langle \Psi_\lambda | \hat{\rho}(r) \hat{\rho}(r') - \delta(r, r') \hat{\rho}(r) | \Psi_\lambda \rangle + \frac{\partial}{\partial \lambda} \int dr v_\lambda(r) \rho(r),$$

e integrando su  $\lambda$ , si trova l'energia totale per lo stato fondamentale del sistema interagente ( $\lambda = 1$ )

$$\begin{aligned} E &= E(1) = E(0) + \int_0^1 d\lambda \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} \\ &= T_s[\rho] + \int dr v(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r') \rho(r) \rho(r') + E_{xc}[\rho], \end{aligned}$$

dove l'ultimo termine si identifica con

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int dr dr' w(r, r') [\langle \Psi_\lambda | \hat{\rho}(r) \hat{\rho}(r') | \Psi_\lambda \rangle - \rho(r) \delta(r - r')];$$

<sup>6</sup>Il teorema di Hellmann-Feynman segue dal fatto che  $E_\lambda$  e  $\Psi_\lambda$  sono ricavate dal principio variazionale

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_\lambda} [\langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle - E_\lambda \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle] = 0,$$

derivando rispetto a  $\lambda$ .

l'operatore  $\hat{\rho}(r)$  è definito come l'operatore deviazione dalla densità media

$$\hat{\rho}(r) = \hat{\rho}(r) - \rho(r). \quad (2.73)$$

Da notare che nella forma per l'energia di stato fondamentale ottenuta senza integrazione sulla costante di accoppiamento

$$E = T[\rho] + \int dr v(r)\rho(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r')\rho(r)\rho(r') + E'_{xc}[\rho],$$

compare una energia di scambio e correlazione differente

$$E'_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r') [\langle \Psi_1 | \hat{\rho}(r) \hat{\rho}(r') | \Psi_1 \rangle - \rho(r)\delta(r - r')];$$

mentre la  $E_{xc}[\rho]$  può essere identificata con l'energia di scambio e correlazione dello schema di Kohn e Sham, la  $E'_{xc}[\rho]$  ha un significato differente. La differenza tra le due

$$E_{xc}[\rho] - E'_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho], \quad (2.74)$$

corrisponde alla differenza tra la energia cinetica correlata e l'energia cinetica di un sistema non interagente alla stessa densità.

L'energia di scambio e correlazione dello schema di Kohn e Sham può essere rappresentata il termini della funzione di correlazione di coppia  $g_\lambda(r, r')$ , definita

$$g_\lambda(r, r') = 1 + \frac{\langle \Psi_\lambda | \hat{\rho}(r) \hat{\rho}(r') | \Psi_\lambda \rangle}{\rho(r)\rho(r')} - \frac{\delta(r - r')}{\rho(r)}, \quad (2.75)$$

trovando

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr \rho(r) \int dr' w(r, r') \rho(r') \int_0^1 d\lambda [g_\lambda[\rho](r, r') - 1]. \quad (2.76)$$

Essa dipende da una media

$$\bar{g}[\rho](r, r') = \int_0^1 d\lambda g_\lambda[\rho](r, r') \quad (2.77)$$

su  $\lambda$  della funzione di correlazione di coppia. Introducendo la *buca di scambio e correlazione*

$$\rho_{xc}(r, r') = \rho(r') [\bar{g}(r, r') - 1], \quad (2.78)$$

che per definizione soddisfa la regola di somma

$$\int dr' \rho_{xc}(r, r') = -1, \quad (2.79)$$

l'energia di scambio e correlazione può essere interpretata come l'energia dovuta all'interazione degli elettroni con la buca di scambio e correlazione,

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr dr' \rho(r) w(r, r') \rho_{xc}(r, r'). \quad (2.80)$$

Lo sviluppo sulle armoniche sferiche della funzione  $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  in termini delle coordinate sferiche  $(y, \Omega)$  associate al vettore  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  ( $y = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  e  $\Omega = (\theta, \phi)$  associato alla direzione  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')/y$ )

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l,m} \rho_{xc}^{lm}(\mathbf{r}, y) Y_{lm}(\Omega), \quad (2.81)$$

dimostra che se l'interazione particella-particella dipende solo dalla distanza  $y = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ , l'energia di scambio e correlazione è determinata solamente dal termine di monopolo della buca di scambio e correlazione

$$E_{xc}[\rho] = \pi^{1/2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int_0^\infty dy y^2 w(y) \rho_{xc}^{00}(\mathbf{r}, y). \quad (2.82)$$

Similmente, la regola di somma per cui la buca di scambio e correlazione si integra a  $-1$ , è soddisfatta dal solo termine di monopolo:

$$\int d\mathbf{r}' \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (4\pi)^{1/2} \int dy y^2 \rho_{xc}^{00}(\mathbf{r}, y) = -1. \quad (2.83)$$

La approssimazione di densità locale si ottiene se la densità di energia di scambio e correlazione della (2.76)

$$e_{xc}[\rho](r) = \frac{1}{2} \rho(r) \int dr' w(r, r') \rho(r') [\bar{g}[\rho](r, r') - 1], \quad (2.84)$$

è sostituita con la corrispondente espressione per il gas elettronico omogeneo

$$e_{xc}^{\text{HEG}}(\rho_0, r) = \frac{1}{2} \rho_0 \int dr' w(r, r') \rho_0 [\bar{g}^{\text{HEG}}(\rho_0, |r - r'|) - 1], \quad (2.85)$$

e calcolata alla densità locale  $\rho(r)$ . Questo conduce alla

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr dr' \rho(r)^2 w(r, r') [\bar{g}^{\text{HEG}}(\rho(r), |r - r'|) - 1]. \quad (2.86)$$

La risultante buca di scambio e correlazione

$$\rho_{xc}^{\text{LDA}}(r, r') = \rho(r) [\bar{g}^{\text{HEG}}(\rho(r), |r - r'|) - 1], \quad (2.87)$$

è sferica e soddisfa la regola di somma

$$\int dr' \rho_{xc}^{\text{LDA}}(r, r') = 4\pi \int dy y^2 \rho_{xc}^{\text{LDA}}(r, y) = -1. \quad (2.88)$$

Dunque sono due i principali motivi che possono spiegare l'inatteso successo della LDA. Il primo è il fatto che l'energia di scambio e correlazione è determinata, come abbiamo visto, solo da una media sferica della buca di scambio e correlazione; al riguardo si può verificare esplicitamente [14] che la media sferica della buca di scambio e correlazione della LDA fornisce una buona approssimazione per la media sferica della buca di scambio e correlazione vera. Il secondo è la verifica della regola di somma (2.88), la quale implica che se  $\rho_{xc}^{\text{LDA}}(r, y)$  ha errori positivi per alcuni valori di  $y$ , deve avere errori negativi per altri valori. Ciò conduce ad una sistematica cancellazione degli errori.

## 2.7 Schemi alternativi alla LDA: ADA e WDA

In letteratura esistono schemi alternativi alla LDA, usualmente indicati come non-locali, che consistono in differenti approssimazioni per la buca di scambio e correlazione.

Nella Approssimazione di Densità Media (ADA) [Gunnarsson, Jonson e Lundqvist, 1976, 1977, 1979; Gunnarsson e Jones, 1980] la buca di scambio e correlazione è definita

$$\rho_{xc}^{\text{ADA}}(r, r') = \bar{\rho}(r) [\bar{g}^{\text{HEG}}(\bar{\rho}(r), |r - r'|) - 1], \quad (2.89)$$

con l'impiego, rispetto alla LDA (2.87), di una opportuna media  $\bar{\rho}(r)$  della densità sia nell'argomento di  $\bar{g}^{\text{HEG}}$ , sia nel fattore che compare davanti. In questo modo viene inclusa in modo approssimativo la variazione della densità sulla buca di scambio e correlazione.

La densità media da usare nella ADA è fornita dalla relazione non lineare

$$\bar{\rho}(r) = \int dr' P(\bar{\rho}(r), r - r') \rho(r'). \quad (2.90)$$

La funzione  $P$  è scelta in modo tale che sia normalizzata ad 1,

$$\int dr' P(\bar{\rho}(r), r - r') = 1, \quad (2.91)$$

e che l'energia di scambio e correlazione della ADA, nel limite di densità quasi costanti, si riduca alla corretta espressione. Queste condizioni conducono ad equazioni differenziali non lineari per la funzione  $P$  che viene così messa in relazione ai parametri del gas elettronico omogeneo.

La ADA soddisfa la regola di somma (2.88) ed inoltre, qualora il sistema in esame sia di dimensioni finite, possiede per il potenziale di scambio e correlazione il corretto andamento asintotico  $O(1/r)$

$$v_{xc}^{\text{ADA}}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{c}{r}, \quad (2.92)$$

dove però la costante  $c$  non è quella esatta<sup>7</sup>.

Nella Approssimazione di Densità Pesata (WDA) [Alonso e Girifalco, 1977, 1978; Gunnarsson, Jonson e Lundqvist, 1977, 1979; Gunnarsson e Jones, 1980] viene usata l'espressione

$$\rho_{xc}^{\text{WDA}}(r, r') = \rho(r') [\bar{g}^{\text{HEG}}(\bar{\rho}(r), |r - r'|) - 1]; \quad (2.93)$$

questa seconda diversa approssimazione differisce dalla LDA per l'impiego, come argomento alla  $\bar{g}^{\text{HEG}}$ , di una densità pesata  $\tilde{\rho}(r)$  che è determinata attraverso

---

<sup>7</sup>Uno dei principali errori associati alla LDA è proprio il non corretto andamento asintotico  $-O(1/r)$  del potenziale di scambio e correlazione nel caso di sistemi localizzati (*Self Interaction*). Tale errore è da ascrivere alla mancata non-località propria del termine di scambio.

la richiesta che la regola di somma (2.88) sia soddisfatta per ogni valore di  $r$ . Inoltre il fattore  $\rho(r')$  è proprio quello esatto.

L'andamento asintotico del potenziale di scambio e correlazione  $v_{xc}^{\text{WDA}}$  è quello esatto, e sono eliminati quindi in gran parte effetti di autointerazione.

I risultati ottenuti attraverso la ADA e la WDA sono solo marginalmente differenti da quelli ottenuti attraverso la LDA. Può essere affermato con certezza che il delicato bilanciamento degli errori ottenuto con la LDA non è migliorato dalla ADA e WDA.

Esistono altri schemi che cercano di fornire un modello per la  $\bar{g}$  relativa a sistemi realmente disomogenei, e che pertanto non si basano su risultati ottenuti nello studio del modello del gas elettronico omogeneo. Una qualsiasi parametrizzazione della  $\bar{g}$  deve essere soggetta a tutti i vincoli che abbiamo finora elencato, se comunque vogliamo che essa sia migliore della LDA. E questo non è un compito facile. Per questo motivo questi schemi sono stati poco sviluppati in letteratura.

## 2.8 Teoria del Funzionale Densità Dipendente dal Tempo (TD-DFT)

La formulazione originaria del teorema di Hohenberg-Kohn, così come l'abbiamo data nei precedenti paragrafi, si riferisce a sistemi statici, cioè a sistemi nei quali il potenziale esterno  $v(r)$  è indipendente dal tempo. Sarebbe di notevole interesse estendere la teoria in modo che possano essere trattati problemi in cui vi sia dipendenza dal tempo, quali ad esempio processi di scattering o la risposta dinamica di un sistema. Quest'ultimo caso in particolare è di interesse di questo lavoro di tesi.

Il problema è stato affrontato da Runge e Gross [Runge e Gross, 1984], i quali hanno formulato una estensione del teorema di Hohenberg-Kohn in modo da comprendere il caso in cui  $v(r, t)$  è un arbitrario potenziale di singola particella dipendente dal tempo. Vediamo di enunciare a grandi linee i risultati a cui sono giunti.

**Teorema 2.3** *Per ogni potenziale esterno  $v(r, t)$  dipendente dal tempo che può essere sviluppato in serie di Taylor rispetto alla coordinata temporale intorno a  $t = t_0$ , risulta definita una applicazione  $G : v(r, t) \rightarrow \rho(r, t)$  attraverso la risoluzione della equazione di Schrödinger dipendente dal tempo*

$$i\partial_t\Psi(t) = \hat{H}(t)\Psi(t), \quad \Psi(t_0) = \Psi_0 \quad (2.94)$$

*a fissato stato iniziale  $\Psi_0$ , e attraverso il calcolo della corrispondente densità  $\rho(r, t)$ . L'applicazione  $G$  può essere invertita a meno di una funzione additiva nel potenziale meramente dipendente dal tempo  $c(t)$ .*

Il teorema appena enunciato è l'analogo della tesi relativa all'invertibilità del teorema di Hohenberg-Kohn. Viene così dimostrato anche che il valore di aspettazione di una qualsiasi osservabile  $\hat{O}$  su  $\Psi[\rho](t)$  è funzionale univoco di  $\rho(r, t)$ . La

funzione additiva  $c(t)$ , che resta arbitraria allorché consideriamo l'applicazione inversa

$$G^{-1} : \rho(r, t) \rightarrow v(r, t) + c(t), \quad (2.95)$$

sulla funzione d'onda si riflette in un fattore di fase meramente dipendente dal tempo

$$\tilde{\Psi}(t) = e^{-i\alpha(t)}\Psi(t), \quad \dot{\alpha}(t) = c(t), \quad (2.96)$$

che si cancella se  $\hat{O}$  non contiene derivate rispetto al tempo. Rimandiamo la dimostrazione alla pubblicazione originaria [20].

**Teorema 2.4** *L'azione*

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i\partial_t - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (2.97)$$

può essere rappresentata come funzionale della densità  $A[\rho]$ . Se il potenziale esterno  $v(r, t)$  è stato scelto in modo che nessuna funzione dipendente dal tempo additiva può essere separata, l'azione totale può essere scritta

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int dr v(r, t)\rho(r, t), \quad (2.98)$$

dove  $B[\rho]$  è un funzionale universale della densità nel senso che la stessa dipendenza da  $\rho(r, t)$  vale per tutti i potenziali esterni  $v(r, t)$  (a fissata interazione  $w(r, r')$ ).  $A[\rho]$  possiede un punto di stazionarietà all'esatta densità del sistema, cioè l'esatta densità del sistema può essere calcolata dalla equazione di Eulero

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = 0. \quad (2.99)$$

Questo teorema formula il principio di accesso variazionale proponendo però l'azione al posto dell'energia quale funzionale centrale alla teoria. La dimostrazione del primo punto, ossia che l'azione è funzionale univoco della densità, segue dal fatto che il fattore di fase  $\alpha(t)$  della funzione d'onda si cancella esattamente nell'elemento di matrice

$$\langle \Psi(t) | i\partial_t - \hat{T} - \hat{V}(t) - \hat{W} | \Psi(t) \rangle \quad (2.100)$$

con la funzione  $c(t)$  contenuta nel potenziale  $\hat{V}(t)$  poiché  $\dot{\alpha}(t) = c(t)$ . Dunque  $A[\rho]$  è funzionale univoco della densità. L'universalità del funzionale  $B[\rho]$

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](t) | i\partial_t - \hat{T} - \hat{W} | \Psi[\rho](t) \rangle, \quad (2.101)$$

segue banalmente dalla sua costruzione. Infine, siccome l'azione (2.97) è stazionaria per l'esatta soluzione della equazione di Schrödinger dipendente dal tempo (2.94), il corrispondente funzionale della densità (2.98) deve essere stazionario per l'esatta densità dipendente dal tempo del sistema.

Per derivare uno schema pratico comparabile al formalismo di Kohn-Sham, è necessario definire un altro funzionale della densità

$$S[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](t) | i\partial_t - \hat{T} | \Psi[\rho](t) \rangle, \quad (2.102)$$

che è ovviamente universale nello stesso senso di  $B[\rho]$ . Naturalmente sia  $B$  che  $S$  sono universali se l'interazione particella-particella  $w(r, r')$  è fissata. In generale, anche qui, a differenti interazioni  $w$  e  $w'$  corrispondono differenti funzionali  $B, S$  e  $B', S'$ . Poniamo ora che  $S_s[\rho]$  sia il funzionale corrispondente al caso  $w(r, r') = 0$ , ossia per un sistema di particelle non interagenti. Dunque in analogia col caso stazionario, possiamo definire la parte di *scambio e correlazione* della azione

$$A_{xc}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt W[\rho](t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int dr dr' \rho(r, t) w(r, r') \rho(r', t) + S_s[\rho] - S[\rho]. \quad (2.103)$$

**Teorema 2.5** *L'esatta densità dipendente dal tempo del sistema può essere calcolata dall'equazione*

$$\rho(r, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r, t)|^2, \quad (2.104)$$

dove gli orbitali di singola particella  $\phi_i(r, t)$  sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger

$$\left[ i\partial_t + \frac{1}{2}\partial_r^2 - v_s(r, t) \right] \phi_i(r, t) = 0, \quad (2.105)$$

con un potenziale efficace di singola particella dato da

$$v_s(r, t) = v(r, t) + \int dr' w(r, r') \rho(r', t) + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)}. \quad (2.106)$$

Con la definizione del funzionale di scambio e correlazione (2.103), il principio di stazionarietà diventa

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = 0 = \frac{\delta S_0[\rho]}{\delta \rho(r, t)} - \left[ v(r, t) + \int dr w(r, r') \rho(r', t) + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \right], \quad (2.107)$$

che rappresenta l'equazione di Eulero per un sistema di particelle *indipendenti* sottoposte al potenziale efficace dato dalla (2.106). Perciò l'esatta densità del sistema può essere ottenuta dall'insieme di orbitali di singola particella  $\phi_i(r, t)$  che obbediscono all'equazione di Schrödinger (2.105).

Abbiamo così ristabilito uno schema alla Kohn-Sham che, scelta una adeguata rappresentazione per il termine di scambio e correlazione  $\delta A_{xc}/\delta \rho(r, t)$  che ora dipende dal tempo, offre un concreto metodo per la risoluzione del problema posto da un sistema interagente in presenza di un potenziale esterno dipendente dal tempo. Un esempio di adeguata approssimazione può venire dalla *LDA*

*adiabatica*, vale a dire da un'approssimazione basata sull'energia di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo in regime statico,

$$\frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho(r, \omega)} \simeq \frac{\delta A_{xc}^{\text{LDA}}}{\delta \rho(r, \omega = 0)}. \quad (2.108)$$



## Capitolo 3

# Teoria di Campo Quantistica a Molte Particelle

Gli elettroni in atomi, molecole o solidi, caratterizzati da una hamiltoniana contenente un'interazione a molti corpi, costituiscono un sistema di gas elettronico a densità disomogenea. Il trattamento microscopico adeguato di un tale sistema richiede la teoria di campo quantistica a molte particelle [Hedin e Lundqvist, 1969]. La complessità matematica del problema, anche se posto in termini perturbativi, impedisce di ottenere risultati significativi se non per i sistemi più semplici. Risultati espliciti si riferiscono solamente al modello del gas elettronico omogeneo e alla sua risposta lineare a perturbazioni esterne.

La teoria del funzionale densità rappresenta in principio un approccio alternativo al problema del gas elettronico disomogeneo. In pratica tuttavia, le approssimazioni che vengono fatte sui vari funzionali della densità, in particolare sul termine di scambio e correlazione dell'energia totale, si basano fortemente su risultati ottenuti attraverso la teoria a molte particelle. Pertanto in questo capitolo introdurremo la teoria utilizzando il cosiddetto approccio funzionale che consente di arrivare rapidamente alle equazioni fondamentali senza entrare troppo nel dettaglio della tecnica dei diagrammi di Feynmann. Forniremo inoltre i risultati più significativi riguardanti essenzialmente il sistema gas elettronico omogeneo, largamente utilizzati nella teoria del funzionale densità per fornire approssimazioni efficaci allo scambio e alla correlazione.

Dopo aver introdotto le quantità fondamentali della teoria, in particolare la funzione dielettrica e la polarizzabilità riducibile e irriducibile che sono le quantità di maggiore interesse in questa tesi, ed aver derivato le equazioni di Hedin che legano fra di loro queste quantità, si passerà a descrivere la teoria della risposta lineare, che viene descritta molto agevolmente grazie all'approccio funzionale che abbiamo scelto. Vedremo poi come la teoria della risposta lineare viene riformulata nello schema di Kohn e Sham. Le equazioni trovate in questo

paragrafo saranno alla base del presente lavoro di tesi. Infine, nell'ultimo paragrafo, verrà introdotto il modello del gas elettronico omogeneo e si mostrerà come sono derivate nella teoria quantistica a molte particelle le quantità, essenzialmente l'energia di correlazione e la correzione di campo locale, che diventano poi essenziali nell'approssimazione di densità locale della teoria del funzionale densità così come in ogni altra approssimazione, GGA o NLDA, che tenti di superare la LDA.

### 3.1 Funzioni di Green generalizzate ed equazioni di Dyson

Consideriamo l'hamiltoniana (1.2) che qui riscriviamo

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\alpha} \int dr \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) \left( -\frac{1}{2} \partial_r^2 \right) \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) + \sum_{\alpha} \int dr \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) v(r) \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int dr dr' \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(r') w(r, r') \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(r') \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Introduciamo ora un campo scalare esterno dipendente dal tempo  $\phi(r, t)$  che accoppia bilinearmente gli operatori di campo. Possiamo considerarlo come una perturbazione introdotta dall'esterno sul sistema imperturbato attraverso una hamiltoniana di interazione

$$\hat{H}_I^S(t) = \int dr \hat{\psi}^{\dagger}(r) \phi(r, t) \hat{\psi}^{\dagger}(r), \quad (3.2)$$

assumendo anche che  $\phi(r, t) \rightarrow 0$  per  $|t| \rightarrow \infty$ . L'introduzione dell'interazione (3.2) può essere considerata come uno strumento puramente formale per derivare le equazioni del moto per le funzioni di Green, insieme ad altre utili relazioni fra le quantità che introdurremo. Il campo *ausiliario* esterno  $\phi$  potrà essere posto a zero al termine delle nostre derivazioni, oppure potrà anche essere utilizzato per studiare, ad esempio, la risposta (lineare o di ordine superiore) del sistema imperturbato ad una perturbazione indotta da un campo esterno fisico.

In presenza di una hamiltoniana di interazione sarà conveniente introdurre la rappresentazione di interazione o di *Dirac*, dove la dipendenza dal tempo degli operatori di campo è data dalla sola parte imperturbata  $\hat{H}$  dell'hamiltoniana,

$$\hat{\psi}_{\alpha}^{\text{D}}(r, t) = e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}_{\alpha}^{\text{S}}(r) e^{-i\hat{H}t}. \quad (3.3)$$

mentre l'equazione del moto per gli operatori è

$$\begin{aligned} i\partial_t \hat{\psi}^{\text{D}}(r, t) &= \left[ \hat{\psi}^{\text{D}}(r, t), \hat{H} \right] \\ &= \left[ -\frac{1}{2} \partial_r^2 + v(r) + \sum_{\beta} \int dr' w(r, r') \hat{\psi}_{\beta}^{\text{D}\dagger}(r', t) \hat{\psi}_{\beta}^{\text{D}}(r', t) \right] \hat{\psi}(r, t). \end{aligned}$$

Ovviamente la rappresentazione di Dirac è, per quanto riguarda gli operatori, equivalente alla rappresentazione di Heisenberg del sistema imperturbato. Le due differiscono invece nell'equazione di evoluzione degli stati.

L'hamiltoniana di interazione in rappresentazione di Dirac è

$$\hat{H}_I^D(t) = \sum_{\alpha} \int dr \hat{\psi}_{\alpha}^{D\dagger}(r, t^+) \phi(r, t) \hat{\psi}_{\alpha}^D(r, t). \quad (3.4)$$

D'ora in avanti, salvo diversa indicazione, la rappresentazione di Dirac sarà sottintesa.

Introduciamo l'operatore di evoluzione temporale  $\hat{S}(t_1, t_2)$

$$\hat{S}(t_1, t_2) = \exp \left\{ -i \int_{t_1}^{t_2} dt \hat{H}_I(t) \right\}, \quad (3.5)$$

sottintendendo che l'operatore  $\hat{S}$  ha senso solo in un prodotto tempo-ordinato  $T\{\hat{S}(t_1, t_2)\}$ . Inoltre introduciamo la matrice S ( $T\{\hat{S}\}$ )

$$\hat{S} = \exp \left\{ -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \hat{H}_I(t) \right\}. \quad (3.6)$$

Le funzioni di Green *generalizzate* ad una e a due particelle sono definite come

$$G(x_1, x_2) = -i \frac{\langle \Psi | T \{ \hat{S} \hat{\psi}(x_1) \hat{\psi}^{\dagger}(x_2) \} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | T \{ \hat{S} \} | \Psi \rangle}, \quad (3.7)$$

e

$$G(x_1, x_2, x_3, x_4) = - \frac{\langle \Psi | T \{ \hat{S} \hat{\psi}(x_1) \hat{\psi}(x_2) \hat{\psi}^{\dagger}(x_4) \hat{\psi}^{\dagger}(x_3) \} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | T \{ \hat{S} \} | \Psi \rangle}, \quad (3.8)$$

dove  $\Psi$  indica lo stato fondamentale del sistema imperturbato a  $N$  elettroni. Nella definizione delle funzioni di Green generalizzate abbiamo usato una notazione secondo la quale con la singola variabile  $x$  indichiamo l'insieme delle variabili spaziali ( $r$ ), temporali ( $t$ ) e di spin ( $\alpha$ ). L'integrazione sulla variabile  $x$  sottintende l'integrazione sulle variabili spazio-temporali e la somma su quella di spin. Si può vedere che la (3.7) e la (3.8) per  $\phi = 0$  diventano l'ordinaria definizione delle funzioni di Green. Notiamo inoltre che tutta la dipendenza dal potenziale esterno  $\phi$  è contenuta in  $\hat{S}$ .

Dall'equazione del moto per l'evoluzione degli operatori di campo si ottiene l'equazione del moto per la funzione di Green generalizzata

$$\left[ i\partial_{t_1} + \frac{1}{2}\partial_{r_1}^2 - v(r_1) - \phi(x_1) \right] G(x_1, x_2) + i \int dx_3 w(x_1, x_3) G(x_1, x_3^+, x_2, x_3^{++}) = \delta(x_1, x_2). \quad (3.9)$$

Derivando funzionalmente la funzione di Green rispetto al campo ausiliario  $\phi$ , otteniamo la relazione <sup>1</sup>

$$\frac{\delta G(x_1, x_2)}{\delta \phi(x_3)} = -G(x_1, x_3, x_2, x_3^+) + G(x_1, x_2)G(x_3, x_3^+), \quad (3.10)$$

che ci permette di esprimere la funzione di Green a due particelle attraverso la funzione di Green a una particella. Inserendo l'identità (3.10) nella equazione del moto della funzione di Green a una particella, Eq. (3.9), eliminiamo la dipendenza dalla funzione di Green a due particelle

$$\left[ i\partial_{t_1} + \frac{1}{2}\partial_{r_1}^2 - v(r_1) - \phi(x_1) + i \int dx_3 w(x_1, x_3)G(x_3, x_3^+) \right] G(x_1, x_2) +$$

$$-i \int dx_3 w(x_1^+, x_3) \frac{\delta G(x_1, x_2)}{\delta \phi(x_3)} = \delta(x_1, x_2), \quad (3.11)$$

dove abbiamo posto

$$w(x, x') = w(r, r')\delta(t, t'). \quad (3.12)$$

L'equazione (3.11) ha il problema che è necessario conoscere esplicitamente la dipendenza di  $G$  dal potenziale esterno  $\phi$ . Per evitare ogni riferimento al potenziale esterno è conveniente introdurre l'operatore  $\Sigma$  di *self-energia* definito

$$\Sigma = \Sigma_H + \Sigma_M, \quad (3.13)$$

dove  $\Sigma_H$  è il contributo di *Hartree* alla self-energia

$$\Sigma_H(x_1, x_2) = -i\delta(x_1, x_2) \int dx_3 w(x_1, x_3)G(x_3, x_3^+) = \delta(x_1, x_2)v_H(x_1), \quad (3.14)$$

mentre la rimanente parte  $\Sigma_M$ , usualmente indicata come *operatore di massa*, è definita come

$$\Sigma_M(x_1, x_2) = i \int dx_3 dx_4 w(x_1^+, x_3) \frac{\delta G(x_1, x_4)}{\delta \phi(x_3)} G^{-1}(x_4, x_2). \quad (3.15)$$

L'equazione del moto per la  $G$ , con l'uso della self-energia, può essere messa nella forma

$$\left[ i\partial_{t_1} + \frac{1}{2}\partial_{r_1}^2 - v(r_1) - \phi(x_1) \right] G(x_1, x_2) +$$

$$- \int dx_3 \Sigma(x_1, x_3)G(x_3, x_2) = \delta(x_1, x_2). \quad (3.16)$$

<sup>1</sup>La variazione della matrice  $S$  per variazione  $\delta\phi$  del campo esterno è

$$\delta\hat{S} = \hat{S} \cdot (-i) \int dx \delta\phi(x)\hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x),$$

mentre la variazione della funzione di Green a una particella

$$\delta G(x_1, x_2) = -i \frac{\langle \Psi | T \{ \delta\hat{S} \hat{\psi}(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | T \{ \hat{S} \} | \Psi \rangle} - G(x_1, x_2) \frac{\langle \Psi | T \{ \delta\hat{S} \} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | T \{ \hat{S} \} | \Psi \rangle}$$

$$= \int dx_3 \delta\phi(x_3) \left[ -G(x_1, x_3, x_2, x_3^+) + G(x_1, x_2)G(x_3, x_3^+) \right].$$

L'equazione (3.16) esprime l'equazione di *Dyson* nella forma differenziale. In essa la self-energia acquista il significato fisico di potenziale efficace di particella singola.

Ricordando la definizione della funzione di Green all'ordine 0,

$$\left[ i\partial_{t_1} + \frac{1}{2}\partial_{r_1}^2 - v(r_1) \right] G^{(0)}(x_1, x_2) = \delta(x_1, x_2), \quad (3.17)$$

abbiamo che l'inversa della  $G^{(0)}$  sarà

$$G^{(0)-1}(x_1, x_2) = \left[ i\partial_{t_1} + \frac{1}{2}\partial_{r_1}^2 - v(r_1) \right] \delta(x_1, x_2). \quad (3.18)$$

Sostituendo nella (3.16)

$$\int dx_3 \left[ G^{(0)-1}(x_1, x_3) - \phi(x_1)\delta(x_1, x_3) - \Sigma(x_1, x_3) \right] G(x_3, x_2) = \delta(x_1, x_2),$$

abbiamo

$$G^{-1}(x_1, x_2) = G^{(0)-1}(x_1, x_2) - \phi(x_1)\delta(x_1, x_2) - \Sigma(x_1, x_2). \quad (3.19)$$

Moltiplicando a sinistra per  $G^{(0)}$  e a destra per  $G$  otteniamo infine

$$\begin{aligned} G(x_1, x_2) &= G^{(0)}(x_1, x_2) + \int dx_3 dx_4 G^{(0)}(x_1, x_2)\delta(x_3, x_4)\phi(x_3)G(x_4, x_2) + \\ &\int dx_3 dx_4 G^{(0)}(x_1, x_2)\Sigma(x_3, x_4)G(x_4, x_2), \end{aligned} \quad (3.20)$$

che per  $\phi = 0$  può essere riconosciuta come la forma integrale dell'equazione di Dyson.

## 3.2 Vertice irriducibile

Siamo arrivati ad una equazione del moto per la funzione di Green ad una particella, la (3.16), in cui non compare più la funzione di Green a due particelle al posto della quale è stata introdotta la self-energia  $\Sigma$ . Il problema ora è di eliminare ogni esplicito riferimento al potenziale esterno  $\phi$  che continua a comparire nell'operatore di massa  $\Sigma_M$ . A questo scopo introduciamo un potenziale *classico*  $v_C$ , definito

$$v_C(x) = v_H(x) + \phi(x). \quad (3.21)$$

Facendo uso dell'identità <sup>2</sup>

$$\frac{\delta G(x_1, x_2)}{\delta \phi(x_3)} = \int dx_4 dx_5 G(x_1, x_4) \frac{\delta G^{-1}(x_4, x_5)}{\delta \phi(x_3)} G(x_5, x_2), \quad (3.23)$$

<sup>2</sup>Dall'identità

$$\int du F[f](x, u) F^{-1}[f](u, v) = \delta(x, v),$$

riscriviamo l'operatore di massa (3.15) in termini di  $\delta G^{-1}/\delta\phi$

$$\Sigma_M(x_1, x_2) = -i \int dx_3 dx_4 w(x_1^+, x_3) G(x_1, x_4) \frac{\delta G^{-1}(x_4, x_2)}{\delta\phi(x_3)}, \quad (3.24)$$

e quindi, utilizzando la regola della catena per la derivazione funzionale, otteniamo

$$\Sigma_M(x_1, x_2) = -i \int dx_3 dx_4 dx_5 w(x_1^+, x_3) G(x_1, x_4) \frac{\delta G^{-1}(x_4, x_2)}{\delta v_C(x_5)} \frac{\delta v_C(x_5)}{\delta\phi(x_3)}.$$

La derivata funzionale dell'inverso della funzione di Green rispetto al potenziale classico che compare nella precedente equazione, viene definita come funzione di *vertice irriducibile*  $\Gamma$ :

$$\Gamma(x_1, x_2; x_3) = -\frac{\delta G^{-1}(x_1, x_2)}{\delta v_C(x_3)}. \quad (3.25)$$

Esplicitando la  $G^{-1}$  secondo l'equazione (3.19) e ricordando che la  $G^{(0)}$  non dipende da  $\phi$ , otteniamo

$$\begin{aligned} \Gamma(x_1, x_2; x_3) &= \frac{\delta\phi(x_1)}{\delta v_C(x_3)} \delta(x_1, x_2) + \frac{\delta\Sigma(x_1, x_2)}{\delta v_C(x_3)} \\ &= \frac{\delta\phi(x_1)}{\delta v_C(x_3)} \delta(x_1, x_2) + \frac{\delta v_H(x_1)}{\delta v_C(x_3)} \delta(x_1, x_2) + \frac{\delta\Sigma_M(x_1, x_2)}{\delta v_C(x_3)} \\ &= \delta(x_1, x_3) \delta(x_1, x_2) + \frac{\delta\Sigma_M(x_1, x_2)}{\delta v_C(x_3)}. \end{aligned}$$

Utilizzando la regola della catena

$$\Gamma(x_1, x_2; x_3) = \delta(x_1, x_3) \delta(x_1, x_2) + \int dx_4 dx_5 \frac{\delta\Sigma_M(x_1, x_2)}{\delta G(x_4, x_5)} \frac{\delta G(x_4, x_5)}{\delta v_C(x_3)},$$

e riscrivendo il termine  $\delta G/\delta v_C$  secondo l'identità (3.22)

$$\begin{aligned} \Gamma(x_1, x_2; x_3) &= \delta(x_1, x_3) \delta(x_1, x_2) + \\ &+ \int dx_4 dx_5 dx_6 dx_7 \frac{\delta\Sigma_M(x_1, x_2)}{\delta G(x_4, x_5)} G(x_4, x_6) \frac{\delta G^{-1}(x_6, x_7)}{\delta v_C(x_3)} G(x_7, x_5), \end{aligned}$$

derivando funzionalmente rispetto a  $\delta f(z)$ , abbiamo

$$\int du \frac{\delta F[f](x, u)}{\delta f(z)} F^{-1}[f](u, v) + \int du F[f](x, u) \frac{\delta F^{-1}[f](u, v)}{\delta f(z)} = 0.$$

Moltiplicando da destra per  $F[f](v, y)$  e integrando in  $dv$  otteniamo infine la relazione

$$\frac{\delta F[f](x, y)}{\delta f(z)} = - \int du dv F[f](x, u) \frac{\delta F^{-1}[f](u, v)}{\delta f(z)} F[f](v, y). \quad (3.22)$$

finalmente otteniamo l'equazione integrale per il vertice

$$\begin{aligned} \Gamma(x_1, x_2; x_3) &= \delta(x_1, x_3)\delta(x_1, x_2) + \\ &+ \int dx_4 dx_5 dx_6 dx_7 \frac{\delta\Sigma_M(x_1, x_2)}{\delta G(x_4, x_5)} G(x_4, x_6) G(x_7, x_5) \Gamma(x_6, x_7; x_3). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Il vertice è un elemento essenziale nel caso in cui il sistema sia dominato dai cosiddetti effetti eccitonici (stati legati elettrone-lacuna). Se rinunciamo alla descrizione di questi effetti, possiamo in prima approssimazione trascurare il vertice irriducibile e approssimarlo con una qualche espressione.

### 3.3 Funzione dielettrica, polarizzabilità e interazione schermata

In questo schema, la funzione (longitudinale) *dielettrica inversa* è definita come la derivata funzionale del potenziale classico rispetto al campo esterno,

$$\varepsilon^{-1}(x_1, x_2) = \frac{\delta v_C(x_1)}{\delta\phi(x_2)}. \quad (3.27)$$

Dalla definizione (3.21) di  $v_C$ , possiamo scrivere la  $\varepsilon^{-1}$  nella forma

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1}(x_1, x_2) &= \frac{\delta\phi(x_1)}{\delta\phi(x_2)} + \frac{\delta v_H(x_1)}{\delta\phi(x_2)} \\ &= \delta(x_1, x_2) + \int dx_3 w(x_1, x_3) \frac{\delta\rho(x_3)}{\delta\phi(x_2)}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

La derivata funzionale della densità media rispetto al potenziale esterno è una misura della *polarizzabilità*  $D$  del sistema:

$$D(x_1, x_2) = \frac{\delta\rho(x_1)}{\delta\phi(x_2)}. \quad (3.29)$$

Utilizzando l'identità (3.10)

$$\begin{aligned} D(x_1, x_2) &= -i \frac{\delta G(x_1, x_1^+)}{\delta\phi(x_2)} = -i [G(x_1, x_1^+)G(x_2, x_2^+) - G(x_1, x_2, x_1^+, x_2^+)] \\ &= -i \left[ -\rho(x_1)\rho(x_2) + \frac{\langle\Psi|T\{\hat{S}\hat{\rho}(x_1)\hat{\rho}(x_2)\}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|T\{\hat{S}\}|\Psi\rangle} \right], \end{aligned} \quad (3.30)$$

possiamo vedere che la polarizzabilità diventa l'ordinaria definizione di funzione di correlazione tempo-ordinata (vedi appendice A)

$$D(x_1, x_2) = -i \frac{\langle\Psi|T\{\hat{S}\hat{\rho}(x_1)\hat{\rho}(x_2)\}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|T\{\hat{S}\}|\Psi\rangle}. \quad (3.31)$$

La funzione dielettrica inversa è legata alla polarizzabilità attraverso

$$\varepsilon^{-1}(x_1, x_2) = \delta(x_1, x_2) + \int dx_3 w(x_1, x_3) D(x_3, x_2). \quad (3.32)$$

È conveniente isolare nella polarizzabilità  $D$  la parte che è irriducibile rispetto all'interazione  $w$ , pensando la densità come funzionale di  $v_C$ . Definiamo perciò la *polarizzabilità irriducibile*  $\Pi$

$$\Pi(x_1, x_2) = \frac{\delta\rho(x_1)}{\delta v_C(x_2)}. \quad (3.33)$$

Utilizzando la regola della catena nella definizione (3.29) della  $D$  e ricordando la definizione (3.27) della  $\varepsilon^{-1}$

$$\begin{aligned} D(x_1, x_2) &= \int dx_3 \frac{\delta\rho(x_1)}{\delta v_C(x_3)} \frac{\delta v_C(x_3)}{\delta\phi(x_2)} \\ &= \int dx_3 \Pi(x_1, x_3) \varepsilon^{-1}(x_3, x_2). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Sostituendo la (3.32) otteniamo infine la relazione che lega la  $\Pi$  alla  $D$

$$D(x_1, x_2) = \Pi(x_1, x_2) + \int dx_3 dx_4 \Pi(x_1, x_3) w(x_3, x_4) D(x_4, x_2), \quad (3.35)$$

che può essere vista come un'equazione integrale da risolvere per  $D$  una volta nota  $\Pi$ .

Utilizzando l'identità (3.22) nella definizione (3.33) della  $\Pi$

$$\Pi(x_1, x_2) = -i \frac{\delta G(x_1, x_1^+)}{\delta v_C(x_2)} = i \int dx_3 dx_4 G(x_1, x_3) \frac{\delta G^{-1}(x_3, x_4)}{\delta v_C(x_2)} G(x_4, x_1^+),$$

troviamo l'equazione che lega la polarizzabilità irriducibile al vertice irriducibile:

$$\Pi(x_1, x_2) = -i \int dx_3 dx_4 G(x_1, x_3) \Gamma(x_3, x_4; x_2) G(x_4, x_1^+). \quad (3.36)$$

Infine possiamo esprimere la funzione dielettrica diretta

$$\varepsilon(x_1, x_2) = \frac{\delta\phi(x_1)}{\delta v_C(x_2)} = \frac{\delta}{\delta v_C(x_2)} \left[ v_C(x_1) - \int dx_3 w(x_1, x_3) \rho(x_3) \right] \quad (3.37)$$

in termini di  $\Pi$

$$\varepsilon(x_1, x_2) = \delta(x_1, x_2) - \int dx_3 w(x_1, x_3) \Pi(x_3, x_2). \quad (3.38)$$

È conveniente introdurre un'ultima quantità, l'*interazione schermata dinamicamente*  $W$ :

$$W(x_1, x_2) = \int dx_3 \varepsilon^{-1}(x_1, x_3) w(x_3, x_2). \quad (3.39)$$

Fisicamente essa rappresenta l'interazione effettiva che un elettrone risente alorché si consideri l'effetto di schermo dovuto agli altri elettroni; in altri termini l'interazione schermata, a differenza dell'interazione *nuda*  $w$  fra particella e particella, prende in considerazione la polarizzazione del mezzo. Il fatto che l'interazione schermata dipenda dal tempo, ovvero dalla frequenza (schermo dinamico), è spiegato come una inerzia della nube di polarizzazione nella sua risposta a fenomeni dinamici.

Inserendo nella definizione di  $W$  la (3.32), l'interazione schermata può essere espressa in termini della polarizzazione riducibile  $D$ ,

$$W(x_1, x_2) = w(x_1, x_2) + \int dx_3 dx_4 w(x_1, x_3) D(x_3, x_4) w(x_4, x_2). \quad (3.40)$$

Utilizzando la (3.35), dopo alcuni passaggi otteniamo l'equazione integrale che determina la  $W$ :

$$W(x_1, x_2) = w(x_1, x_2) + \int dx_3 dx_4 w(x_1, x_3) \Pi(x_3, x_4) W(x_4, x_2). \quad (3.41)$$

### 3.4 Le equazioni di Hedin e l'approssimazione GW

Con le definizioni del vertice irriducibile, della funzione dielettrica e dell'interazione schermata, l'operatore di massa della self-energia può essere posto nella forma finale

$$\Sigma_M(x_1, x_2) = i \int dx_3 dx_4 W(x_1^+, x_3) G(x_1, x_4) \Gamma(x_4, x_2; x_3). \quad (3.42)$$

Le equazioni (3.20), (3.26), (3.41) e (3.42) costituiscono un complesso di equazioni integro-differenziali, note come equazioni di Hedin [Hedin, 1965], che legano tra loro le quantità più interessanti. Le ripresentiamo qui utilizzando la rappresentazione diagrammatica di Feynman:

$$1 \text{---} G \text{---} 2 = 1 \text{---} G^{(0)} \text{---} 2 + \text{loop on top} + \text{loop on bottom} + \text{circle } \Sigma_M \quad (3.43)$$

$$1 \text{---} W \text{---} 2 = 1 \text{---} w \text{---} 2 + \text{circle } \Pi \quad (3.44)$$

$$1 \text{---} \Sigma_M \text{---} 2 = 1 \text{---} \Gamma \text{---} 2 + \text{wavy loop} \quad (3.45)$$

$$\text{Diagram with vertices 1 and 2, loop labeled } \Pi = \text{Diagram with vertices 1, 2, 3, 4, loop labeled } \Gamma \quad (3.46)$$

$$\text{Diagram with vertices 1, 2, loop labeled } \Gamma \text{ } 3 = \text{Diagram with vertices 1, 2, loop labeled } \Gamma \text{ } 3 + \text{Diagram with vertices 1, 2, 4, 5, 6, 7, loop labeled } \Gamma \text{ } 3 \text{ and line labeled } \frac{\delta \Sigma_M}{\delta G} \quad (3.47)$$

Per poter essere applicate alla risoluzione del problema posto da un sistema reale, le equazioni devono essere risolte iterativamente a partire da una certa approssimazione iniziale, diciamo ad esempio a partire da una funzione di Green  $G$  approssimata con la funzione di Green del sistema non-interagente  $G^{(0)}$ , fino a che non si giunga ad una soluzione autoconsistente per tutte le quantità implicate. Tutte le informazioni per il sistema in oggetto potranno essere estratte dalla funzione di Green esatta che risulterà al termine del processo. Lo schema iterativo autoconsistente da utilizzarsi è analogo a quello già visto per le equazioni di Kohn e Sham. In questo caso però le equazioni sono di gran lunga più complicate. In particolare, l'equazione che presenta il problema maggiore è quella che riguarda il vertice irriducibile, poiché in essa compare la derivata funzionale  $\delta\Sigma/\delta G$  della self-energia rispetto alla funzione di Green, difficilmente traducibile in un algoritmo computazionalmente efficiente.

Una semplificazione al problema fu offerta dallo stesso Hedin, il quale propose di approssimare il vertice irriducibile con la sua espressione all'ordine 0 in uno sviluppo perturbativo in  $e^2$ , ovvero il vertice *nudo*

$$\text{Diagram with vertices 1, 2, loop labeled } \Gamma \text{ } 3 = \text{Diagram with vertices 1, 2, loop } 3 \quad (3.48)$$

In tal caso l'espressione per il vertice resta costante, ed inoltre anche le equazioni per la self-energia e per la polarizzazione risultano semplificate. L'approssimazione è nota come *Approssimazione GW* (dalla forma che assume l'equazione per la self-energia). Occorre sottolineare che, anche nel caso dell'approssimazione GW, si potrebbe ancora considerare uno schema di risoluzione autoconsistente: problema, anche questo, che non può essere considerato semplice, tanto che solo recentemente si è arrivati ai primi veri risultati di un GW autoconsistente. Tuttavia già da molto tempo è stato ampiamente dimostrato che con un GW non autoconsistente, ossia con uno schema in cui il processo iterativo di risoluzione viene interrotto subito dopo la prima iterazione, e partendo da una approssimazione iniziale per la funzione di Green desunta sulla base della struttura elettronica relativa allo schema di Kohn e Sham della DFT-LDA, è possibile ottenere risultati in ottimo accordo con l'esperimento (fondamentalmente la struttura a bande e spettri di fotoemissione) per un'ampia gamma di semiconduttori ed

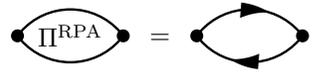
isolanti [Godby, Schlüter e Sham, 1988; Hybertsen e Louie, 1986]. Mentre gli ultimi non positivi risultati ottenuti attraverso un GW autoconsistente hanno mostrato che l'autoconsistenza necessiterebbe di un'approssimazione migliore per il vertice oltre quella di vertice nudo. Non è nostra intenzione andare oltre nell'argomento, essendo fuori degli scopi di questa tesi.

### 3.5 L'approssimazione RPA

L'approssimazione ottenuta sviluppando perturbativamente in  $e^2$  (nell'interazione *nuda*  $w$ ) l'espressione per la polarizzazione irriducibile (3.36), e prendendo solo il termine di ordine 0,

$$\Pi^{\text{RPA}} = \Pi^{(0)} = D^{(0)}, \quad (3.49)$$

ossia diagrammaticamente



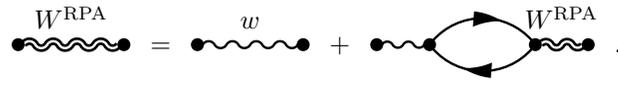
$$\text{Diagram of } \Pi^{\text{RPA}} = \text{Diagram of Ring}, \quad (3.50)$$

è storicamente nota come *Random Phase Approximation* (RPA), oppure anche *Ring approximation*. Il nome RPA fu originariamente coniato nel contesto della teoria del plasmone dove, sotto l'assunzione per la quale certi fattori di fase erano distribuiti casualmente, era possibile trascurare alcuni termini di interazione elettrone-plasmone. Dal momento che possono essere riscontrate alcune analogie con il presente caso, il termine RPA fu esteso.

L'espressione RPA per la funzione dielettrica si ottiene sostituendo nell'equazione (3.38) la polarizzabilità RPA

$$\varepsilon^{\text{RPA}}(x_1, x_2) = \delta(x_1, x_2) - \int dx_3 w(x_1, x_3) \Pi^{(0)}(x_3, x_2), \quad (3.51)$$

mentre si può vedere che diagrammaticamente l'interazione schermata in RPA è



$$W^{\text{RPA}} = w + \text{Diagram of } W^{\text{RPA}} \text{ with Ring}, \quad (3.52)$$

L'interpretazione fisica dell'approssimazione RPA è evidente soprattutto in quest'ultimo diagramma: in sostanza nell'interazione viene preso in considerazione il contributo principale di schermo, ovvero la creazione di coppie elettrone-lacuna; non viene presa in considerazione invece l'interazione dell'elettrone o della lacuna con sé stessi (self-energia), e neanche l'interazione fra di loro (effetti eccitonici). Avremo modo di verificare negli sviluppi di questa tesi il valore e i limiti di validità di questa approssimazione nei confronti dei dati desunti dall'esperimento.

### 3.6 Teoria della risposta lineare

Ritorniamo ora al campo ausiliario  $\phi(r, t)$  che abbiamo introdotto allo scopo di derivare le equazioni fondamentali della teoria attraverso un approccio funzionale. Pensiamolo ora come un campo fisico esterno che, a partire da un certo tempo  $t_0$ , prima del quale è zero, va a perturbare il sistema sovrapponendosi al potenziale esterno  $v(r)$  del sistema imperturbato.

$$\phi(r, t) = \delta v(r, t) = 0, \quad t < t_0. \quad (3.53)$$

Supponiamo inoltre che  $\phi = \delta v$  sia piccolo rispetto a  $v(r)$ , in modo tale da poter considerare uno sviluppo perturbativo rispetto a  $\delta v$  intorno alla configurazione imperturbata del sistema. Quello che vogliamo fare in questo ambito è trattare esattamente tutte le interazioni interne al sistema, ossia l'interazione col potenziale  $v(r)$  e l'interazione a molti corpi  $w(r, r')$ , mentre tratteremo perturbativamente, fermandoci in questo caso solo al primo ordine, l'accoppiamento del sistema con la perturbazione  $\delta v$ . Al solito è conveniente utilizzare la rappresentazione di Dirac (che per quanto riguarda la forma degli operatori coincide con la rappresentazione di Heisenberg del sistema imperturbato) nella quale l'hamiltoniana di interazione assume la forma (3.4) che qui riscriviamo

$$\hat{H}_I^{\text{D=H}}(t) = \int dr \delta v(r, t) \hat{\rho}^{\text{D=H}}(r, t). \quad (3.54)$$

L'evoluzione degli stati in rappresentazione di Dirac è

$$i\partial_t |\Psi(t)\rangle^{\text{D}} = \hat{H}_I^{\text{D=H}}(t) |\Psi(t)\rangle^{\text{D}}. \quad (3.55)$$

Nel prosieguo lasceremo come sottintesa la rappresentazione di Dirac.

L'integrazione della (3.55) fornisce l'equazione

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi(t_0)\rangle - i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_I(t') |\Psi(t')\rangle. \quad (3.56)$$

Se ora siamo interessati a considerare la *risposta lineare* del sistema a  $\delta v$ , ossia a prendere il solo termine di primo ordine in  $\delta v$  nella (3.56), otteniamo che al tempo  $t$  la funzione d'onda del sistema sarà

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi_0\rangle - i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_I(t') |\Psi_0\rangle. \quad (3.57)$$

In generale la risposta lineare del valore di aspettazione di un operatore  $\hat{O}(r, t)$  sullo stato fondamentale è data da

$$\begin{aligned} O(r, t) &= \langle \Psi(t) | \hat{O}(r, t) | \Psi(t) \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{O}(r, t) | \Psi_0 \rangle - i \langle \Psi_0 | \int_{t_0}^t dt' [\hat{O}(r, t), \hat{H}_I(t')] | \Psi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (3.58)$$

ossia la variazione del valore medio rispetto al sistema imperturbato sarà data dalla cosiddetta formula di Kubo

$$\delta O(r, t) = -i \langle \Psi_0 | \int_{t_0}^t dt' [\hat{O}(r, t), \hat{H}_I(t')] | \Psi_0 \rangle. \quad (3.59)$$

Applicando la formula di Kubo al caso della risposta lineare della densità di stato fondamentale del sistema, troviamo la relazione

$$\delta \rho(r, t) = -i \int_{t_0}^t dt' \int dr \delta v(r', t')^D \langle \Psi_0 | [\hat{\rho}^D(r, t), \hat{\rho}^D(r', t')] | \Psi_0 \rangle^D. \quad (3.60)$$

Se definiamo la funzione di *correlazione ritardata*  $\chi(rt, r't')$  come

$$\chi(rt, r't') = -i \theta(t - t')^H \langle \Psi_0 | [\hat{\rho}^H(r, t), \hat{\rho}^H(r', t')] | \Psi_0 \rangle^H, \quad (3.61)$$

ovvero anche come (il che è equivalente)

$$\chi(rt, r't') = -i \theta(t - t')^H \langle \Psi_0 | [\hat{\rho}^H(r, t), \hat{\rho}^H(r', t')] | \Psi_0 \rangle^H, \quad (3.62)$$

e sapendo che per gli operatori la rappresentazione di Dirac coincide con la rappresentazione di Heisenberg del sistema imperturbato, e che gli stati della rappresentazione di Dirac e di Heisenberg coincidono al tempo  $t = t_0$ , arriviamo alla relazione

$$\delta \rho(r, t) = \int dt' dr' \chi(rt, r't') \delta v(r', t'). \quad (3.63)$$

Come si può vedere, l'effetto dell'accoppiamento di un sistema di particelle con agenti esterni non è rappresentato da funzioni di correlazione tempo-ordinate, quali quelle che abbiamo introdotto nei paragrafi precedenti. Essendo richieste condizioni al contorno che implicano causalità, sarà necessario invece introdurre funzioni di correlazione ritardate.

Ponendo che l'hamiltoniana imperturbata sia invariante per traslazioni temporali, possiamo esprimere la (3.63) in spazio  $\omega$  per trasformata di Fourier rispetto a  $(t - t')$

$$\delta \rho(r, \omega) = \int dr' \chi(r, r', \omega) \delta v(r', \omega). \quad (3.64)$$

### 3.7 La risposta lineare nello schema di Kohn-Sham della DFT

Vediamo ora come i principi della teoria della risposta lineare sono trasferiti all'interno di uno schema alla Kohn e Sham in teoria del funzionale densità. Le idee che esporremo si riferiscono ad una più generale formulazione dipendente dal tempo della teoria del funzionale densità (TD-DFT) e si basano sulla rigorosa trattazione data da Gross e Kohn [Gross e Kohn, 1985], per quanto applicazioni della teoria della risposta lineare al caso della DFT statica erano già state date molto prima.

Nello schema di Kohn e Sham, la densità di stato fondamentale di un sistema interagente sottoposto ad un potenziale esterno ( $v + \delta v$ ) può essere calcolata come la densità di un sistema non interagente sottoposto ad un potenziale efficace ( $v_s + \delta v_s$ ). La variazione della densità  $\delta\rho$ , che poniamo legata linearmente alla variazione del potenziale esterno  $\delta v$  tramite la funzione di risposta (equazione (3.64)), implicherà un riarrangiamento del potenziale efficace  $\delta v_s$  che governa il sistema fittizio  $s$  di Kohn e Sham parallelamente al sistema reale. Il riarrangiamento interesserà non solamente la parte esterna  $\delta v$ , che è data, ma coinvolgerà anche il potenziale di Hartree e quello di scambio e correlazione,

$$\delta v_s(r, \omega) = \delta v(r, \omega) + \delta v_H(r, \omega) + \delta v_{xc}(r, \omega). \quad (3.65)$$

Questi ultimi dovranno riarrangiarsi in modo tale che la densità risultante di nuovo coincida con quella del sistema interagente che ora è  $\rho + \delta\rho$ . Le variazioni indotte da  $\delta\rho$  al potenziale di Hartree e a quello di scambio e correlazione, al primo ordine in  $\delta v$ , ossia al primo ordine in  $\delta\rho$ , sono

$$\delta v_H(r, \omega) = \int dr' w(r, r') \delta\rho(r', \omega) \quad (3.66)$$

$$\delta v_{xc}(r, \omega) = \int dr' f_{xc}[\rho]|_{\rho(r)}(r, r', \omega) \delta\rho(r', \omega), \quad (3.67)$$

dove il *nucleo di scambio e correlazione*  $f_{xc}$  è definito come la derivata funzionale del potenziale di scambio e correlazione rispetto alla densità

$$f_{xc}[\rho](r, r', \omega) = \frac{\delta v_{xc}[\rho](r)}{\delta\rho(r', \omega)}. \quad (3.68)$$

Dunque al primo ordine in  $\delta v$ , la variazione totale del potenziale efficace di Kohn e Sham sarà

$$\delta v_s(r, \omega) = \delta v(r, \omega) + \int dr' w(r, r') \delta\rho(r', \omega) + \int dr' f_{xc}(r, r', \omega) \delta\rho(r', \omega). \quad (3.69)$$

Possiamo definire la *funzione di risposta a particelle indipendenti*  $\chi^{(0)}$ , come la risposta del sistema alla variazione totale del potenziale efficace

$$\delta\rho(r, \omega) = \int dr' \chi^{(0)}(r, r', \omega) \delta v_s(r', \omega). \quad (3.70)$$

La polarizzabilità a particelle indipendenti può essere vista come la funzione di risposta del sistema non-interagente soggetto ad una perturbazione  $\delta v_s$ .

Attraverso le definizioni che abbiamo dato, esprimiamo ora la  $\chi$  in funzione della  $\chi^{(0)}$ . Utilizzando una notazione matriciale

$$\delta\rho = \chi^{(0)} \delta v_s = \chi^{(0)} (\delta v + w\delta\rho + f_{xc}\delta\rho), \quad (3.71)$$

e risolvendo rispetto a  $\delta\rho$

$$\delta\rho = (1 - \chi^{(0)}w - \chi^{(0)}f_{xc})^{-1} \chi^{(0)} \delta v, \quad (3.72)$$

otteniamo infine, dal confronto con la (3.64), il risultato

$$\chi = (1 - \chi^{(0)}w - \chi^{(0)}f_{xc})^{-1}\chi^{(0)}. \quad (3.73)$$

Dal confronto

$$\chi\delta v = \delta\rho = \chi^{(0)}\delta v_s, \quad (3.74)$$

e sviluppando  $\delta v_s$  secondo la (3.69)

$$\begin{aligned} \chi\delta v &= \chi^{(0)}(\delta v + w\delta\rho + f_{xc}\delta\rho) \\ &= \chi^{(0)}\delta v + \chi^{(0)}w\chi\delta v + \chi^{(0)}f_{xc}\chi\delta v, \end{aligned} \quad (3.75)$$

eliminando  $\delta v$  otteniamo

$$\chi = \chi^{(0)} + \chi^{(0)}w\chi + \chi^{(0)}f_{xc}\chi. \quad (3.76)$$

Moltiplicando da destra per  $\chi^{-1}$  e da sinistra per  $\chi^{(0)-1}$ <sup>3</sup>, otteniamo per il nucleo di scambio e correlazione la relazione

$$f_{xc}(r, r', \omega) = \chi^{(0)-1}(r, r', \omega) - \chi^{-1}(r, r', \omega) - w(r, r'). \quad (3.77)$$

Essendo  $\chi^{(0)}$  la funzione di risposta di un sistema non-interagente, coincide, per  $\omega \geq 0$ , con il termine di ordine più basso nello sviluppo perturbativo in  $e^2$  delle polarizzabilità tempo-ordinate riducibile  $D$  e irriducibile  $\Pi$ :

$$\chi^{(0)}(r, r', \omega) \stackrel{\omega \geq 0}{=} D^{(0)}(r, r', \omega) = \Pi^{(0)}(r, r', \omega) = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \curvearrowright \quad \curvearrowleft \end{array} .$$

La funzione di correlazione ritardata  $\chi$  è legata a quella tempo-ordinata  $D$  dalle relazioni

$$\operatorname{Re} \chi(r, r', \omega) = \operatorname{Re} D(r, r', \omega), \quad (3.78)$$

$$\operatorname{Im} \chi(r, r', \omega) = \operatorname{sign}(\omega) \operatorname{Im} D(r, r', \omega), \quad (3.79)$$

mentre dalla (3.35) otteniamo la relazione che lega  $D$  a  $\Pi$

$$D^{-1}(r, r', \omega) = \Pi^{-1}(r, r', \omega) - w(r, r'). \quad (3.80)$$

Sostituendo nella (3.77) otteniamo infine la relazione

$$f_{xc}(r, r', \omega) = \Pi^{(0)-1}(r, r', \omega) - \Pi^{-1}(r, r', \omega), \quad \omega \geq 0, \quad (3.81)$$

---

<sup>3</sup>A rigore sia la  $\chi$  che la  $\chi^{(0)}$  non sono invertibili poiché può essere dimostrato che posseggono un autovalore nullo che corrisponde in spazio reciproco al valore  $q = 0$ . Tuttavia il problema può essere risolto prendendo in considerazione delle  $\chi$  e  $\chi^{(0)}$  ridotte in cui è stato eliminato l'autovalore nullo, oppure, in modo migliore, escludendo in spazio trasposto per  $\chi$  e  $\chi^{(0)}$  il valore di  $q$  esattamente uguale a zero.

che è equivalente alla equazione alla Dyson

$$\Pi(r, r', \omega) = \Pi^{(0)}(r, r', \omega) + \Pi^{(0)}(r, r', \omega) f_{xc}(r, r', \omega) \Pi(r, r', \omega), \quad \omega \geq 0. \quad (3.82)$$

Quando sia nota la polarizzazione di un sistema corretta a tutti gli ordini, e calcolata la polarizzazione all'ordine 0 nello sviluppo perturbativo in  $e^2$ , la relazione (3.81) può essere utilizzata per ricavare una espressione per il nucleo di scambio e correlazione del sistema. Ovviamente la difficoltà sta tutta nel trovare la forma della polarizzazione irriducibile corretta a tutti gli ordini. Vedremo nei prossimi capitoli come, secondo gli ultimi sviluppi della teoria, sia di grande importanza avere una stima anche non particolarmente dettagliata ma che riproduca almeno a grandi linee le caratteristiche essenziali del nucleo di scambio e correlazione di un sistema.

A conclusione di questa sezione, vediamo infine come introdurre nello schema di Kohn e Sham della DFT la grandezza fisica che è centrale in questo lavoro di tesi, ossia la funzione dielettrica  $\varepsilon(r, r', \omega)$ . Essendo una misura dello schermo opposto dal sistema alla variazione del potenziale reale esterno  $\delta v$ , ossia una misura di quanto quest'ultimo viene effettivamente sentito da un elettrone del sistema, è conseguente definirla:

$$\delta v_s(r, \omega) = \int dr' \varepsilon^{-1}(r, r', \omega) \delta v(r', \omega). \quad (3.83)$$

Al solito, esplicitando  $\delta v_s$  secondo la (3.69) e quindi  $\delta \rho = \chi \delta v$ ,

$$\delta v + w \chi \delta v + f_{xc} \chi \delta v = \varepsilon^{-1} \delta v, \quad (3.84)$$

otteniamo l'inverso della funzione dielettrica in termini della  $\chi$

$$\varepsilon_{te}^{-1} = 1 + (w + f_{xc}) \chi. \quad (3.85)$$

Questa relazione è valida se la perturbazione (un campo elettrico esterno) alla quale il sistema sta rispondendo, è costituita da *elettroni*, ossia se nella perturbazione dobbiamo anche includere effetti di scambio e correlazione fra gli elettroni del *probe* e gli elettroni del sistema (in questo caso si parla di funzione dielettrica *test-electron*). Altrimenti se la perturbazione è costituita da cariche classiche (o da particelle di natura diversa da quelle che costituiscono il sistema, particelle non identiche), allora la funzione dielettrica sarà (caso di funzione dielettrica *test-charge*)

$$\varepsilon^{-1} = 1 + w \chi, \quad (3.86)$$

ovvero esplicitando la  $\chi$  secondo la (3.73)

$$\varepsilon^{-1} = 1 + w(1 - \chi^{(0)} w - \chi^{(0)} f_{xc})^{-1} \chi^{(0)}. \quad (3.87)$$

Si può vedere come in quest'ultimo caso gli effetti di scambio e correlazione sono presi in considerazione solo nella  $\chi$  (nella sua dipendenza da  $f_{xc}$ ), e quindi solo all'interno del sistema. La funzione dielettrica *test-charge* rappresenta meglio quello che si misura di fatto in un esperimento reale.

Possiamo considerare la (3.87), ovvero la sua inversa, funzione dielettrica diretta

$$\varepsilon = 1 - w(1 - \chi^{(0)} f_{xc})^{-1} \chi^{(0)}, \quad (3.88)$$

come la relazione fondamentale che ci consente di calcolare le proprietà dielettriche di un sistema nell'ambito della teoria del funzionale densità. Nota la funzione dielettrica, è immediato il calcolo della costante dielettrica macroscopica, ovvero della funzione dielettrica macroscopica che è quindi legata a tutte le osservabili sperimentali quali l'assorbimento ottico o la funzione di *energy loss*. Ovviamente, per il calcolo della (3.87), è necessario conoscere la  $\chi^{(0)}$  e il nucleo di scambio e correlazione  $f_{xc}$ . La  $\chi^{(0)}$  che è la risposta del sistema fittizio di Kohn-Sham non interagente ad una variazione del potenziale esterno totale  $\delta v_s$ , può essere calcolata applicando la teoria delle perturbazioni al primo ordine all'equazione di Kohn e Sham. Il risultato è l'espressione di Adler e Wiser (Adler, 1962; Wiser, 1963)

$$\chi^{(0)}(r, r') = \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\phi_i(r) \phi_j^*(r) \phi_i^*(r') \phi_j(r')}{\epsilon_i - \epsilon_j}, \quad (3.89)$$

dove riconosciamo gli orbitali e gli autovalori di Kohn-Sham, mentre le  $f_i$  sono i numeri di occupazione degli orbitali (per un sistema a temperatura 0,  $f_i = 1$  per  $i \leq N$  e  $f_i = 0$  per  $i > N$ ). Il problema resta il nucleo di scambio e correlazione; se lo trascuriamo del tutto, ovvero trascuriamo effetti di scambio e correlazione anche all'interno del sistema, otteniamo l'espressione RPA

$$\varepsilon^{\text{RPA}} = 1 - w\chi^{(0)}, \quad (3.90)$$

da confrontarsi con l'espressione (3.51) già ottenuta per altre vie. Vedremo in seguito che è possibile trovare espressioni approssimate per il nucleo di scambio e correlazione relativo a sistemi qualsiasi a partire dal nucleo di scambio e correlazione relativo ad un sistema particolarmente semplice che è il gas elettronico omogeneo.

### 3.8 Il gas elettronico omogeneo

L'Hamiltoniana più generale che abbiamo considerato, la (3.1), costituisce un modello per sistemi reali di stato solido se il potenziale a una particella  $v(r)$  è interpretato come il potenziale periodico dovuto ai nuclei ionici, e se l'interazione a due particelle  $w(r, r')$  è l'interazione coulombiana  $1/(r - r')$  fra gli elettroni di valenza.

Se si assume ulteriormente che l'estensione del sistema sia infinita, che il potenziale  $v(r)$  rappresenti un fondo omogeneo di cariche positive diluite uniformemente nello spazio, e che il bilancio fra le cariche positive del fondo e quelle negative degli elettroni sia nullo, otteniamo il cosiddetto modello del *gas elettronico omogeneo*, anche detto plasma elettronico, liquido elettronico o modello del *jellium*. Grazie alla completa simmetria traslazionale e rotazionale di questo sistema, il problema a molti corpi subisce semplificazioni notevoli; inoltre, la



su volume o densità di energia, che è più comoda nel contesto della teoria del funzionale densità.

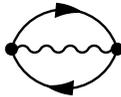
La densità di energia potenziale può essere espressa in funzione della polarizzazione riducibile:

$$\begin{aligned} e_{\text{pot}} &= \frac{1}{V} \langle \Psi | \hat{W}' | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} w(k) \left[ i \int \frac{d\omega}{2\pi} D(k, \omega) - \rho \right]. \end{aligned} \quad (3.97)$$

Il primo termine della (3.97) può essere rappresentato diagrammaticamente

$$\frac{i}{2} \int w D = \frac{i}{2} \int W \Pi = \frac{1}{2} \text{diagramma} \quad (3.98)$$


Al primo ordine in teoria delle perturbazioni contribuisce solo il termine di scambio

$$\frac{1}{2} \text{diagramma} \quad (3.99)$$


e conduce all'altrettanto noto risultato

$$\tilde{e}^{(1)} = -\frac{3}{2\pi} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s}. \quad (3.100)$$

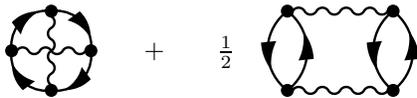
Si può vedere che il risultato della teoria delle perturbazioni al primo ordine coincide con il risultato ottenuto in approssimazione Hartree-Fock. In sostanza l'approssimazione Hartree-Fock consiste nell'approssimare l'interazione schermata con l'interazione coulombiana nuda e nel trascurare la correzione di vertice. Pertanto abbiamo

$$\tilde{e}_{\text{HF}} = \tilde{e}^{(0)} + \tilde{e}^{(1)}, \quad (3.101)$$

e l'energia di correlazione, tradizionalmente definita

$$\tilde{e}_c = \tilde{e} - \tilde{e}_{\text{HF}}, \quad (3.102)$$

è data da tutti i diagrammi di ordine superiore al primo. Ad esempio al secondo ordine

$$\frac{1}{2} \text{diagramma} + \frac{1}{2} \text{diagramma} \quad (3.103)$$


Il secondo diagramma, ossia il diagramma ad anello, purtroppo è divergente nell'infrarosso. E' necessario pertanto risommare parzialmente la serie dello sviluppo perturbativo in modo da prendere in considerazione tutti i diagrammi a divergenza maggiore (ossia i diagrammi ad anello) ad ogni ordine. Questo è stato fatto [Gell-Mann e Brückner, 1957; Hubbard, 1957, 1958] attraverso l'approssimazione RPA, che, abbiamo già visto, consiste nell'approssimare la polarizzazione irriducibile con il solo termine all'ordine 0 (equazione (3.49)). Sostituendo

l'espressione RPA (3.49) per la polarizzazione irriducibile nella equazione (3.41), troviamo l'espressione RPA per l'interazione schermata

$$W^{\text{RPA}}(k, \omega) = \frac{w(k)}{1 - w(k)\Pi^{(0)}(k, \omega)}, \quad (3.104)$$

che ha il vantaggio di avere un comportamento migliore a  $k = 0$ , cioè non è più singolare. La  $\Pi_{\text{HEG}}^{(0)}$  del gas elettronico non interagente (ordine 0) è una funzione nota, per la prima volta trovata da Lindhard.

Pertanto, al posto del diagramma ad anello di secondo ordine (secondo termine della (3.103)), dovrà essere preso in considerazione il diagramma



Il diagramma mostra due linee orizzontali che rappresentano le particelle. Tra loro, ci sono due anelli di interazione. Ogni anello è formato da una linea superiore e una inferiore, con frecce che indicano il movimento delle particelle. Le linee superiori e inferiori sono ondulate, mentre le linee interne sono rette. Il diagramma è moltiplicato per un fattore 1/2. Sotto il diagramma c'è la dicitura W<sup>RPA</sup>.

$$\frac{1}{2} \quad (3.105)$$

Prendendo in considerazione anche il diagramma di scambio di secondo ordine (primo termine della (3.103)), otteniamo nel limite di alte densità il risultato [Gell-Mann e Brückner, 1957]

$$\tilde{e}_c^{\text{RPA}} \stackrel{r_s \rightarrow 0}{\approx} \frac{2(1 - \ln 2)}{\pi^2} \ln r_s - 0.094 + O(r_s \ln r_s). \quad (3.106)$$

Nel limite di basse densità, dominato dall'interazione piuttosto che dal termine cinetico, incorporando anche termini legati al fondo arriviamo al risultato [Wigner, 1934, 1938; Carr, Coldwell-Horsfall e Fein, 1961]

$$\tilde{e}_c \stackrel{r_s \rightarrow \infty}{\approx} -0.876 \frac{1}{r_s} + 2.65 \frac{1}{r_s^{3/2}} - 2.94 \frac{1}{r_s^2}. \quad (3.107)$$

Infine esistono diverse parametrizzazioni analitiche che interpolano per valori di densità intermedi. La più famosa è quella di Wigner [Wigner, 1934]

$$\tilde{e}_c = -\frac{0.88}{r_s + 7.8}, \quad (3.108)$$

come anche quella di Nozières e Pines [Nozières e Pines, 1958]

$$\tilde{e}_c = -0.115 + 0.031 \ln r_s. \quad (3.109)$$

Dunque, nel contesto della teoria del funzionale densità, ci si potrebbe già avvalere dei risultati finora ottenuti, quantomeno se restiamo in un ambito di approssimazione di densità locale. Il termine del funzionale corrispondente all'energia di scambio e correlazione in LDA infatti, necessita di una stima sufficientemente accurata della densità di energia di correlazione  $e_c$  e della densità di energia di scambio  $e_x = e^{(1)}$  del jellium, e i risultati che abbiamo appena mostrati possono sicuramente essere considerati stime sufficientemente accurate. Tuttavia, gli ulteriori sviluppi delle idee di cui stiamo qui discutendo, in

particolare quelli connessi alla introduzione della cosiddetta *correzione di campo locale* che andremo ora ad introdurre, hanno in primis fornito risultati più accurati; successivamente hanno consentito di sviluppare approssimazioni oltre la LDA quale l'approssimazione NLDA oggetto di questa tesi.

Proseguendo dunque si può vedere che l'approssimazione RPA fornisce il contributo dominante alla decomposizione

$$e_c = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e_c(k), \quad (3.110)$$

nel limite per  $k \rightarrow 0$ , mentre il limite  $k \rightarrow \infty$  è fortemente influenzato da diagrammi di tipo “ladder” come da diagrammi di scambio di ordine più alto. Un trattamento migliore della correlazione a corto raggio potrebbe venire dall'interpolazione suggerita da Hubbard [Hubbard, 1958], che costituisce il punto di partenza per la teoria della *correzione di campo locale*. Mettendo a confronto il risultato RPA (3.90) per la funzione dielettrica

$$\varepsilon^{\text{RPA}}(k, \omega) = 1 - w(k)\Pi^{(0)}(k, \omega), \quad (3.111)$$

con la rappresentazione esatta (3.88)

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{w(k)\Pi^{(0)}(k, \omega)}{1 - \Pi^{(0)}(k, \omega)f_{xc}(k, \omega)}, \quad (3.112)$$

ovvero, definendo la *correzione di campo locale*  $\mathcal{G}(k, \omega)$ , legata al nucleo di scambio e correlazione del jellium dalla

$$\mathcal{G}(k, \omega) = -\frac{f_{xc}^{\text{HEG}}(k, \omega)}{w(k)}, \quad (3.113)$$

mettendo a confronto la RPA con la rappresentazione equivalente

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{w(k)\Pi^{(0)}(k, \omega)}{1 + \mathcal{G}(k, \omega)w(k)\Pi^{(0)}(k, \omega)}, \quad (3.114)$$

si trova che la RPA consiste nel trascurare completamente la correzione di campo locale. Nel tentativo di includere in qualche modo effetti oltre la RPA e sulla base di un'analisi dei diagrammi di scambio, Hubbard suggerì per la correzione di campo locale la forma empirica statica

$$\mathcal{G}_H(k) = \frac{k^2}{2(k^2 + k_F^2)}. \quad (3.115)$$

Nel limite di grandi lunghezze d'onda ( $k \rightarrow 0$ ) e di alta densità ( $k_F \rightarrow \infty$ ) essa restituisce la RPA, mentre fornisce un fattore correttivo 1/2 nel limite  $k/k_F \rightarrow \infty$ .

Si scoprì in seguito che né l'ansatz (3.115), né quello di Geldart-Taylor [Geldart e Taylor, 1971]

$$\mathcal{G}_{\text{GT}}(k) = \frac{b_0 k^2}{k^2 + b_1 k_F^2}, \quad (3.116)$$

soddisfacevano una regola di somma detta di *compressibilità* (una regola di somma che vincola il limite di grandi lunghezze d'onda della funzione dielettrica ad assumere valori legati alla compressibilità isoterma del gas elettronico omogeneo), insieme ad alcuni vincoli di self-consistenza inerenti alla stessa regola di somma.

La questione della regola di compressibilità ha condotto alla formulazione di altre espressioni per la correzione di campo locale, quali quella di Singwi, Sjölander, Tosi e Land [Singwi, Sjölander, Tosi e Land, 1970]

$$\mathcal{G}_{\text{SSTL}}(k) = -\frac{1}{\rho} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{k \cdot q}{q^2 \varepsilon(q)} \left[ \frac{S(k-q)}{N} - 1 \right], \quad (3.117)$$

che risolve il problema almeno per piccoli  $r_s$ <sup>4</sup>; o quella di Vashishta-Singwi [Vashishta e Singwi, 1972]

$$\mathcal{G}_{\text{VS}}(k) = \left[ 1 + \alpha \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right] \left\{ -\frac{1}{\rho} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{k \cdot q}{q^2} \left[ \frac{S(k-q)}{N} - 1 \right] \right\}, \quad (3.118)$$

dove il parametro  $\alpha$  è aggiustato in modo da garantire le condizioni legate alla regola di compressibilità ( $\alpha = 3/2$ ).

Considerando la correzione di campo locale di Vashishta-Singwi, il risultato sulla energia di correlazione nel range  $1 \leq r_s \leq 6$  può essere espresso analiticamente

$$\tilde{\epsilon}_c = -0.112 + 0.0335 \ln r_s. \quad (3.119)$$

Gli ultimi sviluppi, infine, riguardano l'applicazione di tecniche di risommissione parziale e approcci variazionali attraverso l'uso dei calcolatori. Nell'ultimo caso, metodi Montecarlo consentono la soluzione della equazione di Schrödinger attraverso un metodo variazionale [Ceperley, 1978] oppure un metodo che utilizzi l'approccio delle funzioni di Green [Ceperley e Alder, 1980]. Dei risultati di quest'ultimo lavoro esiste una parametrizzazione data da Perdew e Zunger [Perdew e Zunger, 1981], che trova largo uso nelle reali applicazioni della DFT, e che è poi quello effettivamente usato anche in questo lavoro di tesi.

Ultimamente, metodi Montecarlo sono stati poi direttamente applicati al calcolo della correzione di campo locale [Moroni, Ceperley e Senatore, 1997]. Parametrizzazioni analitiche di questi risultati numerici sono state da noi impiegate per lo sviluppo dell'approssimazione NLDA. Il dettaglio di questi utilizzi sarà oggetto dei prossimi capitoli.

---

<sup>4</sup> $S(q)$  è il *fattore di struttura statico* definito come l'integrale sulla frequenza del fattore di struttura dinamico

$$S(q) = V \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} S(q, \omega) = \langle \Psi | \hat{\rho}(k) \hat{\rho}^\dagger(k) | \Psi \rangle = V \int dr e^{-ikr} \langle \Psi | \hat{\rho}(r) \hat{\rho}(0) | \Psi \rangle,$$

(vedi appendice A).

# Capitolo 4

## Oltre la LDA

Lo studio di correzioni alla LDA attraverso l'esplicita inclusione di effetti di disomogeneità fu iniziato dagli stessi Hohenberg e Kohn [Hohenberg e Kohn, 1964]. Questo ha condotto alla elaborazione di un metodo classico, indicato in letteratura come *Gradient Corrections* o GGA, basato su uno sviluppo del funzionale in termini del gradiente della densità. Altri approcci oltre al GGA possono essere elaborati partendo dagli stessi presupposti.

In questo capitolo illustreremo le idee alla base di questi sviluppi; essenzialmente verrà introdotto lo sviluppo nel gradiente della densità e verranno mostrati due casi limite per i quali risulta possibile la trattazione di sistemi disomogenei: il gas elettronico di densità debolmente variabile e il gas elettronico di densità lentamente variabile. Si passerà quindi ad illustrare l'approssimazione GGA e quindi l'approssimazione detta NLDA utilizzata in questo lavoro di tesi.

### 4.1 Introduzione

Allo scopo di derivare espressioni per l'energia di scambio e correlazione in termini della disomogeneità, è necessario stabilire una connessione con la teoria della risposta lineare applicata al gas elettronico omogeneo, e in particolare allo sviluppo in serie della funzione di risposta del gas elettronico omogeneo in spazio trasposto.

Prendiamo di nuovo in considerazione lo sviluppo del funzionale energia (2.30)

$$E_v[\rho] = \int dr v(r)\rho(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r')\rho(r)\rho(r') + G[\rho]. \quad (4.1)$$

Il termine  $G[\rho]$  può essere decomposto in due differenti maniere. Nella prima viene scritto il termine cinetico completo  $T[\rho]$  più un termine potenziale proporzionale alla funzione di correlazione a due particelle  $C_2(r, r')$

$$G[\rho] = T[\rho] + E'_{xc}[\rho] \quad (4.2)$$

$$= \frac{1}{2} \int dr \partial_r \partial_{r'} \gamma(r, r')|_{r'=r} + \frac{1}{2} \int dr dr' w(r, r') C_2(r, r'), \quad (4.3)$$

dove  $\gamma(r, r')$  è la matrice densità ad una particella e  $C_2(r, r')$  è definita in termini della matrice densità a due particelle (vedi appendice A)

$$C_2(r, r') = \gamma_2(r, r'; r, r') - \rho(r)\rho(r'). \quad (4.4)$$

Le matrici densità  $\gamma(r, r')$ ,  $\gamma_2(r, r'; r, r')$  e la funzione di correlazione a due particelle  $C_2(r, r')$  sono tutti funzionali della densità; infatti essi sono definiti come valori medi di operatori sullo stato fondamentale  $\Psi[\rho]$  che è funzionale della densità. Per questo possiamo definire un funzionale densità di energia  $g[\rho](r)$  della  $G[\rho]$

$$g[\rho](r) = \frac{1}{2} \partial_r \partial_{r'} \gamma(r, r')|_{r'=r} + \frac{1}{2} \int dr' w(r, r') C_2(r, r'), \quad (4.5)$$

in modo tale che la  $G[\rho]$  sia data da

$$G[\rho] = \int dr g[\rho](r). \quad (4.6)$$

Mentre  $G[\rho]$  è un funzionale univoco della densità, al contrario  $g[\rho](r)$  è definito a meno della divergenza di un arbitrario funzionale vettore. Ossia si può vedere che sia la  $g[\rho](r)$  definita dalla (4.5) che la  $\bar{g}[\rho](r)$  definita

$$\bar{g}[\rho](r) = g[\rho](r) + \sum_{i=1}^3 \partial_{r_i} h_i[\rho](r), \quad (4.7)$$

dove le  $h_i$  sono completamente arbitrarie, restituiscono entrambe lo stesso  $G[\rho]$ .

Nella seconda decomposizione si utilizza invece lo schema di Kohn e Sham già visto, scrivendo  $G[\rho]$  come il termine cinetico del sistema non interagente  $T_s[\rho]$  più il termine di scambio e correlazione  $E_{xc}[\rho]$ .

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (4.8)$$

Nel proseguo della nostra trattazione prenderemo in considerazione solo quest'ultima decomposizione.

## 4.2 Il gas elettronico di densità quasi costante

Introduciamo un sistema a densità quasi costante, ossia debolmente disomogeneo, caratterizzato da una densità:

$$\rho(r) = \rho_0 + \delta\rho(r), \quad (4.9)$$

con

$$|\delta\rho(r)/\rho_0| \ll 1, \quad (4.10)$$

e

$$\int dr \delta\rho(r) = 0. \quad (4.11)$$

Il termine  $G[\rho]$ , nel modo più generale possibile, potrà essere sviluppato funzionalmente in termini della disomogeneità  $\delta\rho(r)$ :

$$\begin{aligned} G[\rho] &= G[\rho_0] + \int dr dr' K(r-r')\delta\rho(r)\delta\rho(r') + \\ &+ \int dr dr' dr'' L(r, r', r'')\delta\rho(r)\delta\rho(r')\delta\rho(r'') + \dots \end{aligned} \quad (4.12)$$

Il termine di primo ordine in  $\delta\rho(r)$  è assente poiché per invarianza traslazionale il coefficiente che dovrebbe comparire nell'integrale insieme a  $\delta\rho(r)$  deve essere indipendente da  $r$  e quindi costante; per questo motivo e per la (4.11) il termine è nullo. Il nucleo del termine di secondo ordine, sempre a causa dell'invarianza traslazionale, deve invece necessariamente dipendere dalla differenza  $(r-r')$ . Il termine in  $L$ , così come gli ulteriori termini di ordine superiore, non verranno presi in considerazione in questo ambito.

L'energia totale (4.1), sviluppata in spazio trasposto fino al secondo ordine in  $\delta\rho(q)$ , è

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= E_v[\rho_0] + \int \frac{dq}{(2\pi)^3} v(-q)\delta\rho(q) + \frac{1}{2} \int \frac{dq}{(2\pi)^3} w(q)\delta\rho(q)\delta\rho(-q) + \\ &+ \int \frac{dq}{(2\pi)^3} K(q)\delta\rho(q)\delta\rho(-q). \end{aligned} \quad (4.13)$$

In sostanza l'energia dello stato fondamentale viene scritta come l'energia del sistema omogeneo (jellium) di densità pari alla densità media del sistema disomogeneo  $\rho_0$  (il primo termine della (4.13)), più le correzioni di primo e secondo ordine nella disomogeneità  $\delta\rho$ .

Il nucleo  $K(q)$  del termine al secondo ordine della  $G$

$$G^{[2]}[\rho] = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} K(q)\delta\rho(q)\delta\rho(-q), \quad (4.14)$$

risulta determinato dal confronto con lo sviluppo in teoria delle perturbazioni dell'energia fondamentale del gas elettronico omogeneo che risponde linearmente ad una perturbazione piccola  $v(r)$  (teoria della risposta lineare). La variazione di energia totale del gas elettronico omogeneo al primo ordine è

$$\Delta E^{[1]} = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} v(-q)\delta\rho(q), \quad (4.15)$$

che possiamo riconoscere come il secondo termine della (4.13); la variazione al secondo ordine è invece [Ma e Brückner, 1968]<sup>1</sup>

$$\Delta E^{[2]} = -\frac{1}{2} \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \delta\rho(q)\chi_{\text{HEG}}^{-1}(q, \omega=0)\delta\rho(-q), \quad (4.16)$$

---

<sup>1</sup>Proviamo a dare una rapida dimostrazione dell'espressione (4.16) ricorrendo al formalismo

dove  $\chi_{\text{HEG}}(q, \omega)$  è la funzione di correlazione ritardata o funzione di risposta densità-densità del gas elettronico omogeneo. Abbiamo già visto (equazioni (3.78) e (3.79)) in che modo la  $\chi$  è legata alla funzione di correlazione tempo-ordinata  $D$ , e come la  $D$  (equazione (3.80)) a sua volta è legata alla polarizzazione irriducibile  $\Pi$ . Mettendo insieme le relazioni ora ricordate, otteniamo

$$\chi_{\text{HEG}}^{-1}(q, \omega) = \Pi_{\text{HEG}}^{-1}(q, \omega) - w(q), \quad \omega \geq 0. \quad (4.17)$$

Se ora facciamo un confronto con il terzo e quarto termine della (4.13), troviamo l'espressione per il nucleo  $K(q)$  in funzione della polarizzazione irriducibile del gas elettronico omogeneo:

$$K(q) = -\frac{1}{2} \frac{1}{\Pi_{\text{HEG}}(q, 0)}, \quad (4.18)$$

ovvero ricordando la (3.38), anche in termini della funzione dielettrica  $\varepsilon(q, 0)$ :

$$K(q) = \frac{1}{2} \frac{w(q)}{\varepsilon_{\text{HEG}}(q, 0) - 1}. \quad (4.19)$$

Dunque la correzione di ordine più basso nella disomogeneità  $\delta\rho$  al funzionale  $G$  è determinata dalla polarizzazione irriducibile del sistema omogeneo, che a sua volta è funzione solo di  $\rho_0$ .

Se ora consideriamo lo sviluppo diagrammatico in  $e^2$  della polarizzazione irriducibile del gas elettronico omogeneo e ci fermiamo all'ordine più basso, ossia  $\Pi_{\text{HEG}}^{(0)}(q, \omega)$  (la funzione di Lindhard), otteniamo la correzione di ordine 2 nella disomogeneità per un sistema non interagente. Ciò equivale a prendere in considerazione nella decomposizione  $G = T_s + E_{\text{xc}}$  il solo termine cinetico non interagente  $T_s$  (in un sistema non interagente il termine  $G$  consisterà della sola parte cinetica). La correzione di ordine 2 in  $\delta\rho$  al termine di scambio e

dell'integrale funzionale. Il funzionale generatore viene scritto

$$Z = e^{-\beta\Omega} = \int \mathcal{D}\mu e^{-S+f v\rho},$$

dove  $S$  è l'azione,  $\mathcal{D}\mu$  indica integrazione funzionale sui campi fermionici da cui dipende l'azione,  $v$  viene visto come campo accessorio o sorgente dell'integrale funzionale. Sottintendendo il limite  $\beta \rightarrow \infty$  nel quale  $\Omega$  tende all'energia  $E$ , potremo scrivere

$$E = -\frac{1}{\beta} \ln \int \mathcal{D}\mu e^{-S+f v\rho}.$$

Per avere il termine di secondo ordine in  $v$ , bisogna calcolare la derivata funzionale seconda dell'energia rispetto a  $v$  e valutare a  $v = 0$ :

$$\left. \frac{\delta^2 E}{\delta v \delta v} \right|_{v=0} = -\frac{1}{\beta} \left[ \frac{\int \mathcal{D}\mu \rho \rho e^{-S+f v\rho}}{\int \mathcal{D}\mu e^{-S+f v\rho}} - \frac{\int \mathcal{D}\mu \rho e^{-S+f v\rho}}{\int \mathcal{D}\mu e^{-S+f v\rho}} \frac{\int \mathcal{D}\mu \rho e^{-S+f v\rho}}{\int \mathcal{D}\mu e^{-S+f v\rho}} \right]_{v=0} = -\langle \rho \rho \rangle + \langle \rho \rangle \langle \rho \rangle$$

Si può riconoscere che l'ultima espressione rappresenta la  $\chi$ . Dunque il termine di secondo ordine dell'energia è

$$\Delta E^{[2]} = -\frac{1}{2} \int v \chi v = -\frac{1}{2} \int \delta\rho \chi^{-1} \delta\rho,$$

dove abbiamo utilizzato il fatto che  $v = \chi^{-1} \delta\rho$ .

correlazione è ottenuta sottraendo a  $G$  la correzione di ordine 2 a  $T_s$ , ossia abbiamo

$$E_{\text{xc}}^{[2]}[\rho] = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\Pi_{\text{HEG}}^{(0)}(q, 0)} - \frac{1}{\Pi_{\text{HEG}}(q, 0)} \right) \delta\rho(q)\delta\rho(-q). \quad (4.20)$$

Nella notazione che stiamo utilizzando, l'ordine nello sviluppo in termini di  $\delta\rho$  è indicato fra le parentesi quadre (esempio [2]), mentre l'ordine nello sviluppo perturbativo in  $e^2$  è indicato fra le parentesi tonde (esempio (0)).

Sapendo che il nucleo di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo è definito

$$f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(q, \omega) = \frac{1}{\Pi_{\text{HEG}}^{(0)}(q, \omega)} - \frac{1}{\Pi_{\text{HEG}}(q, \omega)}, \quad (4.21)$$

possiamo alla fine scrivere

$$E_{\text{xc}}^{[2]}[\rho] = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(q) \delta\rho(q)\delta\rho(-q). \quad (4.22)$$

### 4.3 Il gas elettronico di densità variabile lentamente

Mettiamoci ora nell'approssimazione in cui il sistema possa essere descritto da una densità che sia una funzione di  $r$  lentamente variabile, ossia

$$\rho(r) = f(r/r_0), \quad (4.23)$$

con

$$r_0 \gg 1/k_{\text{F}}, \quad (4.24)$$

cosicché entrambe le quantità

$$|\nabla\rho(r)|/|\rho(r)|, \quad (4.25)$$

e

$$|\nabla^2\rho(r)|/|\nabla\rho(r)|, \quad (4.26)$$

sono piccole rispetto ad una qualche lunghezza inversa caratteristica del sistema (usualmente  $k_{\text{F}}$ ). In questo limite, è ragionevole assumere che la densità di energia  $g[\rho](r)$  relativa al funzionale  $G$ ,

$$G[\rho] = \int dr g[\rho](r), \quad (4.27)$$

possa essere rappresentata in termini di uno sviluppo nel gradiente della densità,

$$\begin{aligned} g[\rho](r) &= g^{[0]}(\rho(r)) + \sum_{i=1}^3 g_i^{[1]}(\rho(r)) \nabla_i \rho(r) + \\ &+ \sum_{i,j=1}^3 [g_{ij}^{[2]}(\rho(r)) \nabla_i \rho(r) \nabla_j \rho(r) + g_{ij}^{[1]}(\rho(r)) \nabla_i \nabla_j \rho(r)] + \dots \end{aligned}$$

Le quantità  $g^{[0]}(\rho(r))$ ,  $g_i^{[1]}(\rho(r))$  etc. sono funzioni (non funzionali) della densità  $\rho(r)$ . Siccome  $g[\rho](r)$  è un funzionale universale di  $\rho$  indipendente da  $v(r)$ , dovrà essere invariante sotto rotazioni di  $r$ . I coefficienti  $g_{ij\dots}^{[n]}(\rho(r))$ , essendo funzioni dello scalare  $\rho$  e non avendo alcuna dipendenza da una qualche grandezza vettoriale che eventualmente potrebbe entrare in gioco, sono a loro volta invarianti sotto rotazioni. Dunque, per ragioni di simmetria, si trova che  $g[\rho](r)$  deve avere la forma

$$g[\rho](r) = g^{[0]}(\rho(r)) + [g_a^{[1]}(\rho(r))\nabla^2\rho(r) + g_b^{[2]}(\rho(r))(\nabla\rho(r) \cdot \nabla\rho(r))] + O(\nabla^4).$$

Un'ulteriore semplificazione risulta dal fatto che, come abbiamo visto, possiamo eliminare da  $g[\rho](r)$  un'arbitraria divergenza  $\sum_i \nabla_i h_i(r)$ . E' semplice mostrare che  $g[\rho](r)$  può essere scritto nel modo più generale possibile

$$\begin{aligned} g[\rho](r) = & g^{[0]}(\rho(r)) + g_2^{[2]}(\rho(r))(\nabla\rho(r) \cdot \nabla\rho(r)) + \\ & + g_4^{[2]}(\rho(r))(\nabla^2\rho(r))^2 + g_4^{[3]}(\rho(r))\nabla^2\rho(r)(\nabla\rho(r) \cdot \nabla\rho(r)) + \\ & + g_4^{[4]}(\rho(r))(\nabla\rho(r) \cdot \nabla\rho(r))^2 + O(\nabla^6). \end{aligned} \quad (4.28)$$

La notazione per le funzioni  $g_i^{[n]}$  indica con  $i$  il numero di operatori gradiente, e con  $n$  il numero di volte che compare la funzione densità  $\rho(r)$ . Se si suppone che la serie sia in qualche modo convergente (se vogliamo anche in senso asintotico, ossia per  $r_0 \rightarrow \infty$ ) al funzionale vero  $G[\rho]$ , allora l'universalità di  $G[\rho]$  implica che la dipendenza delle funzioni  $g_i^{[n]}(\rho)$  da  $\rho$  sia la *medesima* per arbitrarie (lentamente variabili) densità; ciò vale allora, in particolare, anche per densità che sono sia *lentamente* che *debolmente* variabili. Pertanto, considerando quest'ultimo caso,  $G[\rho]$  può essere espresso, come abbiamo visto, in termini delle funzioni di risposta lineari (od opzionalmente anche di ordine più alto) del gas elettronico omogeneo. La conoscenza di queste funzioni di risposta determina quindi univocamente le funzioni  $g_i^{[n]}(\rho)$ .

Per densità che sono sia lentamente che debolmente variabili dal valore di uniformità, lo sviluppo nel gradiente può essere ulteriormente espresso in termini di  $\delta\rho(r)$ , essendo

$$\nabla\rho(r) = \nabla\delta\rho(r). \quad (4.29)$$

Dunque si ottiene

$$\begin{aligned} g[\rho](r) = & [g^{[0]}(\rho_0) + g^{[0]'}(\rho_0)\delta\rho(r) + \frac{1}{2}g^{[0]''}(\rho_0)(\delta\rho(r))^2 + \dots] + \\ & + [g_2^{[2]}(\rho_0) + g_2^{[2]'}(\rho_0)\delta\rho(r) + \dots](\nabla\delta\rho(r))^2 + \\ & + [g_4^{[2]}(\rho_0) + g_4^{[2]'}(\rho_0)\delta\rho(r) + \dots](\nabla^2\delta\rho(r))^2 + \\ & + [g_4^{[3]}(\rho_0) + g_4^{[3]'}(\rho_0)\delta\rho(r) + \dots]\nabla^2\delta\rho(r)(\nabla\delta\rho(r))^2 + \dots \end{aligned}$$

Il contributo completo di secondo ordine in  $\delta\rho$  è dato da

$$g^{[2]}[\rho](r) = \frac{1}{2}g^{[0]''}(\rho_0)(\delta\rho(r))^2 + \sum_{m=1}^{\infty} g_{2m}^{[2]}(\rho_0)(\nabla^m\delta\rho(r))^2. \quad (4.30)$$

Integrando in  $dr$  e applicando il teorema di Green si trova il contributo di secondo ordine a  $G$ ,

$$G^{[2]}[\rho] = \int dr \delta\rho(r) \left[ \frac{1}{2} g^{[0]''}(\rho_0) \delta\rho(r) + \sum_{m=1}^{\infty} g_{2m}^{[2]}(\rho_0) (-1)^m \nabla^{2m} \delta\rho(r) \right], \quad (4.31)$$

e passando in spazio trasposto

$$G^{[2]}[\rho] = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \delta\rho(-q) \left[ \frac{1}{2} g^{[0]''}(\rho_0) + \sum_{m=1}^{\infty} g_{2m}^{[2]}(\rho_0) q^{2m} \right] \delta\rho(q). \quad (4.32)$$

Si può ora fare un confronto con lo sviluppo in serie di Taylor del nucleo della (4.14)

$$K(\rho_0; q) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m(\rho_0) q^{2m}, \quad (4.33)$$

identificando così i coefficienti dello sviluppo nel gradiente della densità,

$$g^{[0]''}(\rho_0) = 2c_0(\rho_0), \quad (4.34)$$

$$g_{2m}^{[2]}(\rho_0) = c_m(\rho_0). \quad (4.35)$$

Essendo  $K(\rho_0, q)$  legato alle funzioni di risposta del gas elettronico omogeneo, i coefficienti  $g_i^{[n]}$  saranno legati ai coefficienti dello sviluppo di Fourier delle funzioni di risposta del jellium. In particolare, per  $n = 2$  saranno sufficienti le sole funzioni di risposta *lineari*; per  $n > 2$  sarà necessario introdurre le funzioni di risposta di ordine più alto, più precisamente tutte le funzioni di risposta di ordine compreso tra 1 e  $(n - 1)$ .

In conclusione, siamo riusciti a scrivere uno sviluppo della  $G[\rho]$  o equivalentemente della sua densità associata  $g[\rho](r)$  in termini del gradiente della densità (la (4.28)) e siamo anche riusciti a determinare i coefficienti di tale sviluppo. Se riprendiamo in considerazione la (4.28), possiamo accorgerci del fatto che in sostanza il primo termine, la funzione  $g^{[0]}(\rho(r))$ , rappresenta la *approssimazione di densità locale*. I successivi termini invece, rappresentano le cosiddette *correzioni di gradiente*. Essenzialmente ci si ferma al termine di ordine più basso, ossia a considerare la sola  $g_2^{[2]}(\rho(r))$  che è già pienamente determinata dalle funzioni di risposta lineare del jellium. In accordo con la notazione standard in uso in letteratura denoteremo il termine  $g_2^{[2]}(\rho(r))$

$$B(\rho(r)) = g_2^{[2]}(\rho(r)). \quad (4.36)$$

Sviluppando la polarizzazione irriducibile  $\Pi_{\text{HEG}}$  nella forma usuale

$$\Pi_{\text{HEG}}(\rho_0; q, \omega = 0) = a^{-1}(\rho_0) + b(\rho_0)q^2 + \dots, \quad (4.37)$$

la  $B(\rho(r))$  sarà

$$B(\rho(r)) = \frac{1}{2} b(\rho(r)) a^2(\rho(r)). \quad (4.38)$$

Poiché la forma corretta a tutti gli ordini della polarizzazione irriducibile del gas elettronico omogeneo non è conosciuta, per calcolare il coefficiente  $B$  bisogna ricorrere a sviluppi perturbativi della  $\Pi_{\text{HEG}}$ . All'ordine zero in  $e^2$ , la funzione di Lindhard  $\Pi_{\text{HEG}}^{(0)}$  fornisce il coefficiente  $B^{(0)}(n(r))$  e le correzioni di gradiente relative all'energia cinetica non-interagente. Considerando la separazione

$$B(\rho(r)) = B^{(0)}(\rho(r)) + B_{\text{xc}}(\rho(r)), \quad (4.39)$$

le correzioni di gradiente all'energia di scambio e correlazione risultano da termini della polarizzazione del jellium di ordine  $e^2$  maggiore di 0.

## 4.4 L'approssimazione GGA

In un sistema che per ipotesi abbia una densità debolmente variabile e inoltre ipotizzando che lo sviluppo in termini del gradiente sia convergente<sup>2</sup>, possiamo prendere in considerazione correzioni alla LDA attraverso la cosiddetta *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Il funzionale della GGA al primo ordine nel gradiente della densità è

$$\begin{aligned} E^{\text{GGA}}[\rho] &= T_s[\rho] + \int dr v(r)\rho(r) + \int dr dr' w(r, r')\rho(r)\rho(r') + \\ &+ \int dr e_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\rho(r)) + \int dr B_{\text{xc}}(\rho(r))(\nabla\rho(r))^2, \end{aligned} \quad (4.40)$$

ossia è il funzionale in approssimazione LDA più un ulteriore termine proporzionale al gradiente della densità. Qui abbiamo al solito utilizzato la separazione di Kohn-Sham, mettendo in evidenza l'energia cinetica del sistema non-interagente; la densità di energia di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo  $e_{\text{xc}}^{\text{HEG}}$  è ottenuta dal termine  $g^{[0]}$  sottraendo la densità di energia cinetica del gas elettronico omogeneo

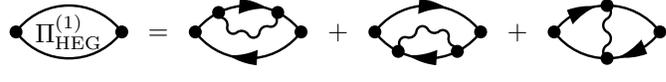
$$e_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\rho) = g^{[0]}(\rho) - \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \quad (4.41)$$

che considereremo a parte attraverso lo schema di Kohn e Sham. Abbiamo agito allo stesso modo anche per quanto riguarda l'ultimo termine, dove abbiamo preso in considerazione per la  $B(\rho)$  la sola parte di scambio e correlazione  $B_{\text{xc}}(\rho)$ , mentre la parte cinetica  $B^{(0)}(\rho)$  si considera trattata esattamente dal termine  $T_s[\rho]$  dello schema di Kohn e Sham.

Per la  $B_{\text{xc}}(\rho)$  si possono considerare diverse approssimazioni. Considerando uno sviluppo perturbativo per la polarizzazione irriducibile fino al primo ordine

<sup>2</sup>La questione della convergenza dello sviluppo nel gradiente è un argomento abbastanza delicato nella GGA. Ovviamente la convergenza è certa nel limite  $r_0 \rightarrow \infty$ . Al di fuori di questo limite potrebbero presentarsi dei problemi legati al fatto che termini successivi al primo ordine sono in alcuni casi di peso maggiore. Dunque una GGA al primo ordine potrebbe essere insufficiente o andare nella direzione sbagliata. Anche andando ad ordini superiori, particolare cura comunque è necessaria nella scelta dei termini da inserire nello sviluppo.

in  $e^2$ , ossia considerando i diagrammi di Feynman



$$\Pi_{\text{HEG}}^{(1)} = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} \quad (4.42)$$

otteniamo la correzione di gradiente all'energia di scambio, che per definizione è la parte al primo ordine in  $e^2$  dell'energia di scambio e correlazione. Il coefficiente corrispondente  $B_{\text{xc}}^{(1)} = B_{\text{x}}^{\text{KS}}$  è stato calcolato da Sham [Sham, 1971] ed è

$$B_{\text{x}}^{\text{KS}}(\rho(r)) = C_{\text{x}}^{\text{KS}} \rho^{-4/3} \quad (4.43)$$

$$C_{\text{x}}^{\text{KS}} = -\frac{7}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}}. \quad (4.44)$$

Successivamente, possono essere prese in considerazione approssimazioni di ordine superiore al primo, quali la Hartree-Fock [Geldart e Rasolt, 1976], La Hartree-Fock con interazione schermata alla Yukawa [Rasolt et al., 1977] o alla Thomas-Fermi [Rajagopal e Singhal, 1977], la RPA [Ma e Brückner, 1968] o una RPA modificata in modo da includere la funzione di vertice in modo approssimato [Geldart e Rasolt, 1976]. Quest'ultimo risultato, che è il più accurato fra tutti quelli considerati, fornisce la parametrizzazione

$$C_{\text{xc}}^{\text{RPAext.}}(r_s) = \frac{2.568 + 23.266r_s + 0.007389r_s^2}{1 + 8.723r_s + 0.472r_s^2 + 0.07389r_s^3} [10^{-3}]. \quad (4.45)$$

Esistono poi altri metodi per la determinazione del coefficiente del primo termine nello sviluppo del gradiente basati su approssimazioni per la correzione di campo locale  $\mathcal{G}(q)$  del gas elettronico omogeneo, che abbiamo visto legata al nucleo di scambio e correlazione attraverso la

$$f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(q, \omega) = -w(q)\mathcal{G}(q, \omega). \quad (4.46)$$

Trovata una approssimazione per la correzione di campo locale, e quindi per il nucleo di scambio e correlazione, possiamo introdurla direttamente nella (4.22). Lo sviluppo della funzione  $\mathcal{G}(q)$  in potenze di  $q^2$ , direttamente restituisce il coefficiente  $B_{\text{xc}}(\rho)$  corrispondente ad una data approssimazione per la correzione di campo locale.

L'approssimazione più semplice possibile per la correzione di campo locale, la già vista forma di Hubbard

$$\mathcal{G}_{\text{H}}(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + k_{\text{F}}^2)}, \quad (4.47)$$

difetta eccessivamente di accuratezza: essa conduce ad un coefficiente

$$C_{\text{xc}}^{\text{H}} = 0.0342 \quad (4.48)$$

indipendente dalla densità come nel caso della correzione di Sham di primo ordine in  $e^2$ .

Sono state poi provate altre approssimazioni per la correzione di campo locale, ossia la forma di Hubbard modificata in modo da soddisfare la regola di somma di compressibilità [Geldart, Rasolt e Taylor, 1972], la forma di Singwi, Sjölander, Tosi e Land [Geldart, Rasolt e Taylor, 1972], la forma di Vashishta e Singwi [Gupta e Singwi, 1977], la forma di Vashishta e Singwi modificata da Gupta e Singwi [Gupta e Singwi, 1977]. Il risultato più accurato comunque sembra quello ottenuto da Lau e Kohn [Lau e Kohn, 1976] sulla base di una elaborazione del modello di Vashishta e Singwi. Per  $r_s > 2$  forniscono la parametrizzazione

$$C_{xc}^{LK}(r_s) = \left( 1.5995 + \frac{0.9626}{r_s} + \frac{2.5843}{r_s^2} \right) [10^{-3}], \quad (4.49)$$

che riproduce risultati molto vicini a quelli ottenuti da Geldart e Rasolt con l'approssimazione RPA modificata.

Gli ultimi sviluppi relativi alla costruzione di un funzionale GGA sono quelli dovuti a Perdew, Burke e Wang [Perdew, Burke e Wang, 1996] che sono partiti da uno sviluppo al secondo ordine nel gradiente della densità della buca di scambio e correlazione che circonda l'elettrone in un sistema di densità debolmente variabile, tagliando poi la parte spuria a lungo raggio in modo da soddisfare la regola di somma dell'esatta buca di scambio e correlazione. Il funzionale GGA di Perdew e Wang (PW) [Perdew e Wang, 1991] è una parametrizzazione analitica del funzionale numerico costruito in tal modo che inoltre soddisfa diverse altre condizioni. Non riportiamo qui la forma di tale funzionale poiché la derivazione è piuttosto lunga e dipende da una gran mole di dettagli. Esiste tuttavia un'altra formulazione GGA molto più semplice dovuta a Perdew, Burke ed Ernzerhof [Perdew, Burke ed Ernzerhof, 1996] usualmente indicata in letteratura PBE che semplifica notevolmente l'espressione PW sacrificando sostanzialmente la correttezza dell'espressione per i coefficienti nei termini al secondo ordine dello sviluppo nel gradiente nel limite di gas elettronico di densità debolmente variabile, ed inoltre alcune altre caratteristiche meno importanti.

## 4.5 L'approssimazione NLDA

Abbiamo visto come sviluppare il funzionale  $G[\rho]$  o equivalentemente il funzionale  $E_{xc}[\rho]$ , in termini del gradiente della densità nel limite di un gas elettronico di densità lentamente variabile. Abbiamo visto anche come identificare i coefficienti dello sviluppo nel gradiente della densità sfruttando l'universalità del funzionale e applicando lo sviluppo al caso di gas elettronico lentamente variabile e contemporaneamente di densità quasi costante.

Ora invece ritorniamo indietro allo sviluppo in termini del gradiente della densità (4.28), e invece di cercare di identificarne i coefficienti, applichamolo direttamente al caso speciale di gas elettronico a densità quasi costante, risommando parzialmente la serie nel gradiente in modo da prendere in considerazione i soli termini dello sviluppo che pesano maggiormente in questo limite. In sostanza prenderemo in considerazione il termine  $g^{[0]}(\rho(r))$  che sappiamo rappresenta

l'approssimazione di densità locale

$$G^{\text{LDA}}[\rho] = \int dr g^{[0]}(\rho(r)), \quad (4.50)$$

più tutti gli altri termini che nel limite di sistema a densità quasi costante,  $\rho(r) = \rho_0 + \delta\rho(r)$ , sono di secondo ordine in  $\delta\rho$

$$G^{\text{succ}}[\rho] = \int dr \sum_{m=1}^{\infty} g_{2m}^{[2]}(\rho(r)) (\nabla^m \rho(r))^2. \quad (4.51)$$

Quello che otteniamo avendo risommato a tutti gli ordini nel gradiente, è un funzionale

$$G^{\text{NLDA}}[\rho] = \int dr g^{[0]}(\rho(r)) + \int dr dr' K'(r-r') [\rho(r') - \rho(r)]^2, \quad (4.52)$$

dove  $K'(r-r')$ , come  $K$ , dipende per l'invarianza traslazionale del sistema da  $(r-r')$  ed è legato alla polarizzazione irriducibile del gas elettronico omogeneo  $\Pi_{\text{HEG}}$ . C'è però una differenza fondamentale rispetto allo sviluppo (4.12): la (4.12) era uno sviluppo intorno alla densità media del sistema  $\rho_0$  e come termine di ordine 0 aveva l'energia  $G[\rho_0]$  del gas elettronico omogeneo calcolata alla densità  $\rho_0$ ; il nucleo  $K$  era una quantità legata alla polarizzabilità del gas elettronico omogeneo *calcolata alla densità*  $\rho_0$ . La (4.52) è invece uno sviluppo che ha come termine di ordine 0 l'energia  $G^{\text{LDA}}[\rho]$  in *approssimazione LDA*. Si può vedere che la differenza fra  $K$  e  $K'$ , così come risulta dal confronto fra la  $G^{\text{succ}}[\rho]$  e la  $G^{[2]}[\rho]$  nel limite di sistema a densità quasi costante, è data dal termine  $g^{[0]''}$ .

Operando al solito la separazione del termine cinetico non-interagente  $T_s$ , che tratteremo a parte con lo schema di Kohn e Sham, otterremo una espressione per l'energia di scambio e correlazione NLDA

$$E_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}[\rho] = \int dr e_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\rho(r)) - \frac{1}{4} \int dr dr' f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\rho; r-r') [\rho(r') - \rho(r)]^2, \quad (4.53)$$

dove il primo termine rappresenta l'approssimazione LDA,  $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho]$ , il secondo termine costituisce invece una correzione che tiene conto della disomogeneità del sistema. Il nucleo  $f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}$  è legato alla correzione di campo locale  $\mathcal{G}$  del gas elettronico omogeneo e calcolata ad una densità opportuna.

Diamo un'altra derivazione [Palumbo, Del Sole, Onida, Corradini e Reining, 1999], formalmente più semplice, del funzionale NLDA (4.53) senza ricorrere allo sviluppo in serie del gradiente e alla sua parziale risommazione. A tal fine forniamo prima l'espressione per il potenziale di scambio e correlazione in approssimazione NLDA che si ottiene derivando la (4.53) rispetto a  $\rho(r)$ :

$$\begin{aligned} v_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}[\rho](r) &= v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho](r) + \int dr' f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(r-r') [\rho(r') - \rho(r)] + \\ &\quad - \frac{1}{4} \int dr' \frac{\delta f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}}{\delta \rho} [\rho(r') - \rho(r)]^2, \end{aligned} \quad (4.54)$$

ossia a meno di termini di ordine  $O([\rho(r') - \rho(r)]^2)$

$$v_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}[\rho](r) = v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho](r) + \int dr' f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\rho; r - r')[\rho(r') - \rho(r)] + O(2). \quad (4.55)$$

Consideriamo ora un funzionale  $F[y](x)$  che dipende da una funzione  $y(x)$  come funzionale e dal punto  $x$  come funzione. Anticipiamo che nella presente discussione manteniamo un parallelo fra  $F$  e  $v_{\text{xc}}$ , e fra  $y(x)$  e  $\rho(r)$ . Consideriamo una funzione  $y(x)$  del tipo

$$y(x) = y_0(x) + \delta y(x), \quad (4.56)$$

dove  $\delta y(x)$  è una variazione infinitesima. Possiamo scrivere lo sviluppo funzionale di  $F$  al primo ordine in  $\delta y$  come

$$F[y](x) = F[y]|_{y=y_0}(x) + \int dx' \left. \frac{\delta F[y](x)}{\delta y(x')} \right|_{y=y_0} \delta y(x'). \quad (4.57)$$

Definendo  $K$  come la derivata funzionale prima di  $F$  rispetto a  $y$

$$K[y](x, x') = \frac{\delta F[y](x)}{\delta y(x')}, \quad (4.58)$$

e riscrivendo il funzionale nella forma

$$F[y](x) = F[y]|_{y=y_0}(x) + \int dx' K[y]|_{y=y_0}(x, x')[y(x') - y_0(x')], \quad (4.59)$$

possiamo cominciare a trovare delle somiglianze con la (4.55) e ad interpretare la (4.55) come uno sviluppo funzionale. Ci sono però ancora delle differenze: il primo termine della (4.59)  $F[y_0](x)$  non è una approssimazione locale per  $F$  come invece  $v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho](r)$  lo è per  $v_{\text{xc}}[\rho](r)$ . Infatti, supponendo di tenere fisso  $x = \bar{x}$ , la  $F[y_0](\bar{x})$  dipende comunque dai valori che  $y_0(x)$ , la funzione sul quale il funzionale è calcolato, assume in tutti i punti dello spazio. Mentre invece in una approssimazione locale il funzionale dipende solamente dal valore che  $y_0$  assume in  $\bar{x}$ ; l'approssimazione locale (LYA) per il funzionale  $F$  consiste nel porre per ogni punto  $\bar{x}$

$$F^{\text{LYA}}[y](\bar{x}) = F[y]|_{y=\text{cost}=y(\bar{x})}(\bar{x}), \quad (4.60)$$

cioè nel calcolare il funzionale su una funzione  $y = \text{cost} = y(\bar{x})$  costante, a valore pari a quello che la  $y$  assume in  $\bar{x}$ , come se in tutti punti dello spazio  $x$  la  $y$  vale lo stesso valore che assume in  $\bar{x}$ . Spostandoci di punto, mettiamo  $\tilde{x}$ , la  $F^{\text{LYA}}[y](\tilde{x})$  sarà calcolata su un'altra  $y$ , sempre costante, ma questa volta a valore pari a  $y(\tilde{x})$ .

Riscriviamo perciò lo sviluppo in modo che il primo termine sia, come desideriamo, una approssimazione locale per la  $F$ :

$$F[y](\bar{x}) = F[y]|_{y=\text{cost}=y(\bar{x})}(\bar{x}) + \int dx' K[y]|_{y=y(\bar{x})}(\bar{x}, x')[y(x') - y(\bar{x})]. \quad (4.61)$$

Il primo termine ora risulta effettivamente una approssimazione locale per la  $F$  (fissato  $\bar{x}$ , dipende esclusivamente dal valore che la funzione  $y$  assume in quel punto e non anche in tutti gli altri). Nel secondo termine, tuttavia, dobbiamo considerare non più la variazione  $[y(x') - y_0(x')]$  della  $y(x')$  rispetto alla  $y_0(x')$ , ma correttamente la variazione che la  $y$  subisce nel passare da  $\bar{x}$  a  $x'$ . A questo punto, una volta che il punto  $\bar{x}$  è lasciato libero di assumere qualsiasi valore, riconosciamo senza dubbio la (4.55).

La derivazione che abbiamo fornito forse può sembrare un po' oscura. Allo scopo di chiarirla può essere utile presentarne una versione in uno spazio discretizzato, in modo che il formalismo funzionale si riduca ad uno schema analitico più semplice.

Se consideriamo la variabile  $r$  discretizzata su una griglia finita di punti,  $\{r_1, \dots, r_n\}$ ,  $v_{xc}$  è una funzione

$$v_{xc i}[\rho_1, \dots, \rho_n]$$

di  $n$  variabili (i valori della densità elettronica  $\rho_1 = \rho(r_1), \dots, \rho_n = \rho(r_n)$ ), a valori vettoriali (i valori di  $v_{xc}$  nei diversi punti  $r_i$ ). Il valore di  $v_{xc}$  nel punto  $r_i$  dipende in generale dai valori di  $\rho$  in tutti i punti  $r_j$  con  $(j = 1, \dots, n)$ . Questa rappresentazione discretizzata non è solo un espediente per semplificare la derivazione delle equazioni, ma è anche strettamente coincidente con l'implementazione pratica del calcolo su elaboratore, dove comunque gli integrali vengono calcolati come somme finite, le derivate funzionali sono semplici derivate parziali, e le funzioni sono rappresentate su griglie finite di punti.

E' immediato riconoscere che studiare il caso del gas elettronico omogeneo corrisponde a studiare l'andamento di  $v_{xc i}[\rho_1, \dots, \rho_n]$  lungo una particolare retta nello spazio  $n$ -dimensionale, la direzione  $[111 \dots 1]$ , lungo la quale  $\rho_1 = \rho_2 = \dots = \rho_n$ . Inoltre, nel caso del gas elettronico omogeneo, le diverse componenti di  $v_{xc}$  (i valori di  $v_{xc}$  nei diversi punti dello spazio) coincidono tutte tra loro;  $v_{xc i}[\rho_1, \dots, \rho_n]$  si riduce quindi ad una semplice funzione a valori reali di una sola variabile,

$$v_{xc i}[\rho, \dots, \rho] = v_{xc j}[\rho, \dots, \rho] = v_{xc}^{\text{HEG}}(\rho), \quad (4.62)$$

che sappiamo poter essere calcolata in modo molto preciso con il metodo del Monte Carlo quantistico.

E' altrettanto immediato riconoscere che considerare un sistema disomogeneo in approssimazione LDA equivale ad approssimare la vera funzione  $v_{xc i}[\rho_1, \dots, \rho_n]$  con una espressione nella quale la componente  $i$ -esima viene sostituita da  $v_{xc}^{\text{HEG}}(\rho_i)$ . In pratica il funzionale risultante, cioè  $v_{xc i}^{\text{LDA}}$ , viene costruito a partire dal funzionale vero ristretto alla sola direzione  $[111 \dots 1]$ , assumendo per ciascuna componente il valore di  $v_{xc}^{\text{HEG}}$  in corrispondenza del valore della densità in quel punto:

$$v_{xc i}^{\text{LDA}} = v_{xc i}[\rho_i, \dots, \rho_i] = v_{xc}^{\text{HEG}}(\rho_i). \quad (4.63)$$

D'altronde possiamo scrivere per una generica funzione a valori vettoriali in

$\mathcal{R}^n$  dipendente da  $n$  variabili reali il seguente sviluppo in serie di Taylor:

$$F_i(y_1, y_2, \dots, y_n) \simeq F_i(y_1^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_n^{(0)}) + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial F_i}{\partial y_j} \right|_{y_1=y_1^{(0)}, \dots, y_n=y_n^{(0)}} \cdot (y_j - y_j^{(0)}). \quad (4.64)$$

Possiamo notare immediatamente che se per la componente  $i$ -esima  $F_i$  scegliamo, come punto di sviluppo, la  $n$ -pla  $(y_1^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_n^{(0)})$  giacente lungo la direzione  $[111 \dots 1]$ , e in particolare il punto in cui  $y_1 = y_2 = y_n = y_i$ , allora è possibile identificare il primo termine della (4.64) con il potenziale di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo, che in quel punto coincide con quello LDA.

Risulta quindi evidente come costruire un'espressione per il potenziale di scambio e correlazione che vada al di là dell'approssimazione LDA, prendendo il termine al primo ordine nello sviluppo di Taylor della eq. (4.64). Ricordando che per ciascuna componente  $i$  si prende un diverso punto di sviluppo  $\rho_1^{(0)} = \rho_2^{(0)} = \dots = \rho_n^{(0)} = \rho_i$ , otteniamo:

$$v_{xcij}^{\text{NLDA}}[\rho_1, \dots, \rho_n] = v_{xcij}^{\text{LDA}}[\rho_i] + \sum_{j=1}^n f_{xcij}[\rho_i, \dots, \rho_i](\rho_j - \rho_i) \quad (4.65)$$

dove se  $f_{xcij} = \partial v_{xcij} / \partial \rho_j$  l'espressione coincide con quella già trovata in spazio continuo.

In questo schema il punto in cui  $f_{xc}$  deve essere valutato è lo stesso nel quale si considera il termine di ordine zero, cioè deve essere utilizzato il nucleo di scambio e correlazione del jellium calcolato alla densità  $\rho = \rho_i$ . In analogia col fatto che per uno sviluppo di Taylor è possibile scrivere

$$f(x) \simeq f(x_0) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_1} (x - x_0)$$

con  $x_1$  preso all'interno dell'intervallo  $(x_0, x)$ , ed in particolare se si considera il punto di mezzo  $x_1 = (x - x_0)/2$ , si ottiene il risultato esatto nel caso di funzioni quadratiche, questo offre spunto di riflessione per il prossimo paragrafo nel quale ci occuperemo della scelta migliore per l'argomento densità da usarsi nel nucleo di scambio e correlazione.

## 4.6 Indeterminazione nella scelta dell'argomento densità

Disponiamo a questo punto di un'espressione per il funzionale di scambio e correlazione basata su un termine LDA più un ulteriore termine che prende in considerazione eventuali disomogeneità del sistema. Il termine NLDA è direttamente legato al nucleo di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo. Il problema è a questo punto il significato dell'argomento densità del nucleo  $f_{xc}^{\text{HEG}}$

che compare nella (4.53). Ovviamente nel limite triviale di sistema omogeneo di densità  $\rho_0$  non si avrebbe difficoltà ad ammettere che il nucleo di scambio e correlazione deve essere calcolato alla densità costante del sistema  $\rho_0$ . Nel caso di sistemi disomogenei si pongono diverse alternative. Il suggerimento iniziale di Kohn e Sham [Kohn e Sham, 1965] di calcolare l'argomento densità alla densità nel punto intermedio

$$f_{\text{xc}}^{\text{HEG}} \left( \rho \left( \frac{r+r'}{2} \right); r-r' \right), \quad (4.66)$$

potrebbe condurre a risultati completamente sbagliati. Gunnarsson, Jonson e Lundqvist [Gunnarsson, Jonson e Lundqvist, 1979] hanno trovato che calcolando l'argomento densità alla densità di punto intermedio, per particolari sistemi quali sistemi atomici o superfici metalliche si giungerebbe all'assurdo di energie di scambio e correlazione infinite. Gunnarsson e gli altri suggeriscono invece di calcolare l'argomento densità ad una densità media

$$f_{\text{xc}}^{\text{HEG}} \left( \frac{\rho(r) + \rho(r')}{2}; r-r' \right), \quad (4.67)$$

dimostrando che anche in sistemi fortemente disomogenei non si corre il rischio di avere degli assurdi.

Ovviamente l'applicazione del funzionale NLDA diventa sempre più discutibile con l'aumentare della disomogeneità del sistema. L'ipotesi di base è comunque che le disomogeneità siano piccole rispetto al valore medio. Tuttavia il fatto che l'energia di scambio e correlazione non diverga fuori dal limite  $\delta\rho \rightarrow 0$  è fondamentale quanto il fatto che lo sviluppo in termini del gradiente nella GGA non diverga al di fuori del limite  $r_0 \rightarrow \infty$ .

Nel nostro lavoro di tesi abbiamo utilizzato il funzionale di scambio e correlazione (4.53) calcolando l'argomento densità secondo l'indicazione di Gunnarsson, Jonson e Lundqvist. Le equazioni di Kohn-Sham sono conseguentemente modificate in modo da prendere in considerazione per il potenziale di scambio e correlazione la (4.55) invece che l'espressione LDA. Si può vedere che la complicazione rispetto alla LDA consiste nella necessità di eseguire una integrazione in più. Quale nucleo di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo abbiamo preso l'espressione analitica di Corradini, Del Sole, Onida e Palumbo [40], direttamente derivata dai dati numerici ottenuti con un Quantum Montecarlo da Moroni, Ceperley e Senatore [39]. Per il termine LDA dello scambio e correlazione abbiamo invece usato la consueta espressione di Perdew e Zunger [38] desunta dai dati numerici QMC di Ceperley e Alder [37].



## Capitolo 5

# Il calcolo della struttura elettronica

Il calcolo della risposta dielettrica di un sistema richiede in prima analisi la conoscenza della struttura elettronica. Nell'ambito della teoria del funzionale densità in schema di Kohn-Sham, questo significa conoscere gli orbitali e i livelli energetici del sistema fittizio non interagente. Nella sezione dedicata alla teoria della risposta lineare abbiamo visto come la polarizzabilità a particelle indipendenti, e di seguito tutte le proprietà dielettriche di un sistema, riassunte nella conoscenza della funzione dielettrica, siano legate alla struttura elettronica di Kohn-Sham. Dunque il primo passo di questo lavoro è proprio rivolto al calcolo della struttura elettronica.

La conoscenza della polarizzabilità a particelle indipendenti, che rappresenta la risposta del sistema non interagente ad una perturbazione esterna, sarebbe già del tutto sufficiente nel caso ci limitassimo ad un calcolo approssimato delle proprietà dielettriche, trascurando cioè gli effetti di scambio e correlazione (approssimazione RPA). I primi lavori che hanno tentato di fornire previsioni per le proprietà dielettriche facevano necessariamente ricorso alla approssimazione RPA, che peraltro si rivelò nei risultati tutt'altro che inaccurata. La conoscenza della polarizzabilità a particelle indipendenti è comunque necessaria anche nel caso volessimo prendere in considerazione gli effetti di scambio e correlazione, attraverso l'approssimazione LDA o la NLDA. .

In questo capitolo descriveremo i metodi utilizzati per giungere alla determinazione della struttura elettronica di Kohn-Sham che è necessaria per la determinazione di ogni ulteriore proprietà del sistema, al di là quindi delle proprietà meramente dielettriche. Illustreremo il cosiddetto *metodo Car-Parrinello*, diventato oramai uno strumento classico per il calcolo della struttura elettronica. Inoltre introdurremo il metodo degli *pseudopotenziali* grazie al quale il problema subisce notevoli semplificazioni in virtù di una globale riduzione dei gradi di libertà. Nell'ultima parte infine discuteremo alcune problematiche relative al calcolo della struttura elettronica in sistemi infiniti a potenziale periodico, ossia

sistemi di stato solido. E' possibile semplificare il problema della trattazione di un sistema infinito traendo vantaggio dalla periodicit  del sistema cos  come di tutte le altre simmetrie di cui esso gode. In particolare verr  introdotta la tecnica di rappresentazione della zona di Brillouin attraverso l'utilizzo dei *punti speciali*.

## 5.1 Il metodo Car-Parrinello

Abbiamo visto nel capitolo sulla DFT come l'energia di stato fondamentale di un sistema di elettroni interagenti sottoposto ad un potenziale esterno dato sia un funzionale univoco  $E[\rho]$  della densit . La minimizzazione del funzionale rispetto alla densit  fornisce l'esatta densit  di stato fondamentale insieme all'energia di stato fondamentale e a tutte le altre quantit  osservabili per le quali si conosca la forma di dipendenza funzionale (che   univoca) dalla densit .

Abbiamo visto anche che la teoria fornisce uno schema (lo schema di Kohn-Sham) che consente la risoluzione del problema, ossia consente di trovare la densit  di stato fondamentale che minimizza il funzionale della densit , attraverso la risoluzione autoconsistente di un set di equazioni, che qui riportiamo di nuovo

$$\begin{cases} \left( -\frac{1}{2}\partial_r^2 + v(r) + v_H[\rho](r) + v_{xc}[\rho](r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \\ \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \end{cases} \quad (5.1)$$

dove  $v_H$    il potenziale di Hartree

$$v_H[\rho](r) = \int dr' w(r, r') \rho(r'), \quad (5.2)$$

mentre  $v_{xc}$    una appropriata approssimazione per il potenziale di scambio e correlazione (ad esempio la LDA o, nel caso di questa tesi, la NLDA).

Vediamo ora come   possibile applicare direttamente la teoria ad un sistema reale, quali sono gli eventuali problemi che si presentano e come risolverli nel modo pi  semplice.

In un sistema in stato solido, come   il caso del problema affrontato in questa tesi, l'unico dato di partenza   il potenziale esterno  $v(r)$  che   il potenziale periodico dovuto alla struttura cristallina in cui si dispongono i nuclei atomici. Immaginiamo per il momento che sia esattamente conosciuta la cosiddetta struttura atomica del sistema, ossia la disposizione cristallografica, il sistema cristallografico in cui troviamo il sistema a temperatura 0, come pure tutti i parametri, i gradi di libert , che per ciascun sistema cristallografico restano arbitrari. Immaginiamo di aver desunto questi dati da osservazioni sperimentali: ad esempio nel nostro caso sappiamo che il silicio cristallizza nel sistema cristallografico cubico a facce centrate (fcc) a parametro reticolare  $a$  (che per l'fcc rappresenta il lato del cubo che costituisce la cella convenzionale) uguale al

valore 10.26 nel sistema di unità di misura atomiche. Per un sistema monoatomico che cristallizza in un certo sistema cristallografico con reticolo di Bravais semplice (nel caso del silicio abbiamo un reticolo di Bravais con base, una complicazione che comunque non comporta particolari problemi in più) il potenziale esterno  $v(r)$  sarà

$$v(r) = \sum_{\{R\}} -\frac{Z}{|r - R|}, \quad (5.3)$$

dove  $Z$  è la carica nucleare ed  $\{R\}$  è l'insieme di vettori del reticolo di Bravais che localizza la posizione periodica di ogni nucleo atomico. Per il momento e per semplicità di descrizione, descriveremo un approccio in cui vengono presi in considerazione tutti gli elettroni del sistema, cioè sia gli elettroni di core, quelli più interni e più intimamente legati ai nuclei atomici, sia quelli di valenza, ovvero gli elettroni più esterni e che determinano il legame così come la maggior parte delle proprietà del sistema in stato solido che stiamo considerando. Un tale approccio viene indicato in letteratura col termine di *all-electron*. Per questo motivo il potenziale esterno che abbiamo scritto nella (5.3) è quello determinato dai nuclei atomici *nudi*. Vedremo poi come introdurre una semplificazione nel problema attraverso l'esclusione dalle nostre espressioni degli elettroni di core (che con buona approssimazione non risentono eccessivamente dell'ambiente esterno e che possono essere pensati in livelli energetici non distanti da quelli in cui si troverebbero nel sistema atomico semplice) e l'introduzione dei cosiddetti *pseudopotenziali*.

Sfruttando la esatta periodicità del sistema sarà conveniente passare in spazio trasposto

$$v(r) = \sum_{\{G\}} v_G e^{iGr}, \quad (5.4)$$

dove  $v_G$  sono le componenti di Fourier del potenziale periodico

$$v_G = \frac{1}{V} \int_V dr e^{-iGr} v(r), \quad (5.5)$$

e  $\{G\}$  è l'insieme dei vettori del reticolo reciproco. Per  $V$  dovremmo prendere l'intero volume del sistema. Nel caso di un sistema infinito periodico è naturalmente più conveniente prendere il volume della cella elementare del reticolo ripetuta periodicamente e imporre successivamente condizioni periodiche al contorno (questo naturalmente vale solo per tutte le quantità definite sul reticolo).

Sviluppando anche gli orbitali di Kohn-Sham  $\phi_i$  in una base di onde piane

$$\phi_i(r) = \sum_G a_G^i e^{iGr}, \quad (5.6)$$

il problema posto dalle equazioni di Kohn-Sham è convertito in un'equazione secolare per la ricerca degli autovalori di una matrice. L'equazione (5.1), in spazio trasposto diventa

$$\sum_{G'} H_{GG'} a_{G'}^i = \epsilon^i a_G^i, \quad (5.7)$$

con la matrice hamiltoniana data da

$$H_{GG'} = \frac{1}{2}G^2\delta_{GG'} + v_{G,G'} + v_{G-G'}^H + v_{G-G'}^{xc}. \quad (5.8)$$

A scopi pratici, il numero di onde piane  $G$  che sono prese in considerazione nel problema è finito, ossia le sommatorie nelle equazioni (5.6) e (5.7) sono usualmente troncate in modo da includere solo  $M$  onde piane fino ad un certo *cutoff*  $G_{\max}$  che determina l'accuratezza del calcolo. Si può vedere che il cutoff impone un limite alla massima energia cinetica

$$E_{\text{kin}}^{\max} = \frac{1}{2}G_{\max}^2 \quad (5.9)$$

per il sistema (mentre comunque per  $G > G_{\max}$ ,  $v_{G,G'} \simeq v_{G-G'}^H \simeq v_{G-G'}^{xc} \simeq 0$ ).

In un approccio classico al problema, si parte da una data approssimazione per la densità elettronica. Si calcolano i coefficienti di Fourier dei potenziali di Hartree e di scambio e correlazione relativi a questa densità, quindi si risolve l'equazione (5.7) attraverso la diagonalizzazione della matrice  $H_{GG'}$ . Ottenuti gli autovalori e le autofunzioni di Kohn-Sham, si calcola l'approssimazione successiva per la densità con la quale si ricomincia il ciclo. Il passo più pesante di questo schema è la diagonalizzazione della matrice la quale richiede  $O(M^3)$  operazioni. In genere nello schema a onde piane  $M$  è molto più grande di  $N$ , dove  $N$  è il numero di stati occupati che devono essere considerati nelle equazioni di Kohn-Sham, ovvero nel nostro schema in cui viene utilizzata la completa periodicità del reticolo, è il numero di elettroni per cella elementare. Prendendo come ordini di grandezza di riferimento per un sistema in stato solido generico  $M \sim 10^2$  e  $N \sim 10^1$  (nel caso più favorevole di approccio a pseudopotenziali), è chiaro che il costo computazionale è elevato e diventa rapidamente intollerabile per sistemi più complessi.

Una formulazione più conveniente è fornita da un differente metodo, ovvero la minimizzazione diretta del funzionale energia senza ricorso esplicito alla diagonalizzazione della hamiltoniana di Kohn-Sham. Tale minimizzazione può essere realizzata introducendo un'appropriata, fittizia, dinamica nello spazio dei gradi di libertà elettronici, cioè degli orbitali  $\phi_i$ , considerando l'energia totale di stato fondamentale come funzionale diretto di questi ultimi piuttosto che della densità elettronica

$$\begin{aligned} E[\{\phi_i\}] &= \sum_i \int dr \phi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2}\partial_r^2 \right) \phi_i(r) + \int dr v(r)\rho(r) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dr dr' w(r,r') \phi_i^*(r) \phi_i(r) \phi_j^*(r') \phi_j(r') + E_{xc}[\{\phi_i\}]. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Gli orbitali di particella singola sono ovviamente soggetti alla condizione di ortonormalizzazione

$$\int dr \phi_i^*(r) \phi_j(r) = \delta_{ij}. \quad (5.11)$$

L'approccio dinamico più semplice che possa essere utilizzato per trovare il minimo di una funzione a molte variabili è fornito dall'algoritmo di *Steepest Descent* (SD), nel quale in pratica si introduce una dinamica del sistema che si sviluppa lungo una coordinata temporale fittizia; si definisce cioè una traiettoria temporale del sistema nello spazio dei gradi di libertà elettronici che al progredire del tempo si avvicina sempre di più alla configurazione di minimo dell'energia che è la soluzione del nostro problema. L'equazione che determina la dinamica è

$$\dot{\phi}_i(r, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(r, t)} = -H\phi_i(r, t), \quad (5.12)$$

dove  $t$  è la coordinata temporale fittizia lungo la quale si sviluppa la traiettoria nello spazio delle configurazioni elettroniche  $\phi_i(r)$ . Il punto indica la derivata rispetto a  $t$ . L'equazione (5.12) impone che la traiettoria nello spazio dei gradi di libertà elettronici si sviluppi, ad ogni singolo step, verso configurazioni che restituiscano un'energia totale minore (ci si muove in direzione del gradiente negativo, ossia nella direzione di configurazioni per cui l'energia sta scendendo). All'equazione (5.12) dobbiamo aggiungere però anche la condizione di ortonormalizzazione, che non è altrimenti garantita automaticamente.

In termini pratici il singolo step dell'algoritmo di Steepest Descent è il seguente:

$$\phi_i(r, t + \Delta t) = \phi_i(r, t) - \Delta t H\phi_i(r, t) + \text{vincolo}. \quad (5.13)$$

L'intervallo elementare di tempo  $\Delta t$  è il parametro che fissa la scala temporale e governa il tasso di convergenza dell'algoritmo. Si parte da una configurazione iniziale di prova  $\phi_i(r, t = 0)$  che deve soddisfare l'unico requisito di essere non ortogonale all'esatta configurazione soluzione del problema. Siccome  $E$  è invariante sotto trasformazioni unitarie nello spazio degli stati occupati, lo schema di ortogonalizzazione usato (il vincolo espresso nella (5.13)) è largamente arbitrario: una possibile scelta potrebbe essere, ad esempio, la procedura di ortogonalizzazione alla Gram-Schmidt.

Nello Steepest Descent è importante solo il risultato finale, ossia la configurazione elettronica per cui  $\dot{\phi}_i = 0$ . Il tempo fittizio  $t$  è solamente un parametro utile ad etichettare le diverse configurazioni elettroniche raggiunte dal processo di minimizzazione nello spazio delle  $\phi_i$ . Quando viene raggiunto il minimo, l'equazione (5.12) insieme al vincolo di ortonormalizzazione, sono equivalenti, a meno di una trasformazione unitaria, alle equazioni di Kohn-Sham. Da questo punto di vista, la procedura di Steepest Descent può essere considerata una via alternativa alla risoluzione delle equazioni di Kohn-Sham che evita di affrontare il problema autoconsistente agli autovalori.

In termini di costo computazionale, in una formulazione a onde piane l'azione dell'hamiltoniana sulle funzioni d'onda specificata dallo step elementare (5.13), richiede  $O(NM^2)$  operazioni in virgola mobile. La successiva operazione di ortonormalizzazione richiede  $O(N^2M)$  operazioni. Allo scopo di raffinare a nostro favore il grossolano conteggio delle operazioni che abbiamo fatto, giova ulteriormente separare dall'hamiltoniana la parte cinetica. Essendo il termine cinetico diagonale nello spazio reciproco, la sua azione sulle funzioni d'onda

richiede solamente  $O(NM)$  operazioni. Inoltre l'azione di una eventuale parte locale del potenziale sui coefficienti di Fourier delle funzioni d'onda è un prodotto di convoluzione che può essere più convenientemente calcolato in spazio reale attraverso l'uso dell'algoritmo di Fast Fourier Transform (FFT), richiedendo un numero di operazioni dell'ordine di  $O(NM \log M)$ . Utilizzando questo schema, in conclusione, la dimensione più problematica  $M$  entra nel calcolo linearmente o con un peso  $O(M \log M)$ ; nel caso più sfavorevole, al più come  $O(M^2)$ . Questo dà un significativo miglioramento rispetto alla tecnica di diagonalizzazione standard, dove invece  $M$  entra come  $O(M^3)$  nel conteggio delle operazioni. D'altra parte invece, per sistemi piuttosto estesi, comincerà a pesare il termine  $O(N^2M)$  e il costo numerico dell'algoritmo sarà dominato dalla dimensione del sistema.

Un altro vantaggio dell'algoritmo riguarda l'occupazione di memoria. Può essere notato dalle argomentazioni precedenti che la matrice hamiltoniana di dimensioni dell'ordine di  $O(M^2)$  non è mai richiesta interamente dall'algoritmo. E' sufficiente avere a disposizione i vettori  $H\phi_i$ , e questo consente un significativo risparmio di memoria.

L'efficienza dell'algoritmo SD è legata al numero di passi necessari a raggiungere la convergenza, e dipende essenzialmente dall'intervallo elementare di tempo  $\Delta t$ , nonché da una buona scelta delle funzioni d'onda di partenza. Per quanto riguarda queste ultime, affinché l'algoritmo sia efficace è necessario quanto meno che la scelta ricada su di un insieme che sia non ortogonale alla soluzione. Una particolare attenzione deve essere posta nella scelta dell'intervallo di tempo  $\Delta t$ : se infatti un valore troppo piccolo farebbe crescere esageratamente il costo in termini di tempo di calcolo, viceversa oltre un certo valore si manifesterebbe instabilità numerica.

Esistono altri schemi che sono stati applicati al problema della minimizzazione del funzionale energia. Ad esempio l'algoritmo del Conjugate Gradient (CG) sembra essere più efficiente dello SD grazie ad una scelta più oculata della direzione di minimizzazione. Tali schemi tuttavia risultano realmente convenienti solo in particolari situazioni.

Vediamo invece come estendere ora il metodo a sistemi che hanno un numero maggiore di gradi di libertà. Consideriamo ad esempio lo spazio dei parametri consistente sia dei gradi di libertà elettronici sia di quelli nucleari: Ossia immaginiamo di voler calcolare realmente *ab initio* la struttura sia elettronica che atomica di un sistema. In tal caso la struttura atomica non sarà più un dato del problema (desunto dall'esperimento) ma sarà un ulteriore incognita. Al funzionale (5.10) dovremo aggiungere un ulteriore termine che rappresenta l'interazione repulsiva fra nuclei

$$E_{\text{nuc}}(\{R_I\}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \quad (5.14)$$

il quale dipende dall'insieme delle coordinate  $\{R_I\}$  che specificano la posizione dei nuclei. Nel caso di sistema costituito da più specie atomiche è necessario

ovviamente pesare ciascun termine di repulsione per la dovuta carica nucleare  $Z_I$ .

Le equazioni dinamiche per lo SD diventano pertanto

$$\begin{cases} \mu_i \dot{\phi}_i(r, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(r, t)} + \text{vincolo} \\ M_I \dot{R}_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} \end{cases} \quad (5.15)$$

dove abbiamo introdotto delle *masse* fittizie  $\mu_i$  e  $M_I$  con lo scopo di prendere in considerazione la differenza nelle scale temporali associate ai diversi parametri. Le equazioni (5.15), rilassando simultaneamente gradi di libertà elettronici e nucleari, consentono di trovare la configurazione di minimo per l'energia sia rispetto alla configurazione elettronica, sia rispetto a quella nucleare. Ovviamente le masse fittizie devono essere adattate in modo che il tasso relativo di rilassamento fra elettroni e ioni sia ottimale. In generale si cerca di dare priorità alla dinamica elettronica, in modo che per ogni configurazione ionica raggiunta dall'algoritmo si finisca comunque nel minimo locale relativo a quella configurazione. In questo modo è possibile trovare ab initio la struttura cristallografica e i parametri reticolari relativi ad un certo sistema in stato solido.

Non approfondiremo ulteriormente l'argomento, essendo stati comunque descritti tutti gli ingredienti grazie ai quali sono stati ottenuti i risultati di questa tesi. Per il sistema che abbiamo considerato, il silicio bulk, è stato scelto un cutoff (il taglio sui possibili valori dell'energia cinetica) di 18 Rydberg, corrispondenti all'incirca a 300 onde piane. Si può vedere comunque che i risultati sono a convergenza (non cambiano sensibilmente rispetto all'errore da cui è affetto tutto il calcolo) già ad un cutoff di 15 Rydberg.

## 5.2 Gli pseudopotenziali

Il metodo degli pseudopotenziali consente di trattare in modo semplificato il problema relativo ad un sistema costituito da elettroni interagenti soggetti al potenziale generato da nuclei atomici. Esso consiste nel riformulare il problema in modo tale che vengano presi in considerazione i soli gradi di libertà associati agli elettroni di *valenza*, ossia agli elettroni che si trovano in livelli energetici più esterni e meno legati al sistema. Gli elettroni appartenenti ai livelli più interni completamente occupati, detti elettroni di *core*, sono considerati invece *congelati* nella loro configurazione atomica (*frozen-core approximation*). Ovviamente rispetto al problema cosiddetto *all-electron*, in cui cioè vengono presi in considerazione tutti gli elettroni del sistema, il metodo degli pseudopotenziali costituisce un'approssimazione, se vogliamo giustificata dal fatto che le proprietà elettroniche e strutturali di sistemi condensati (ma anche di sistemi atomici o molecolari) dipendono essenzialmente solo dagli elettroni di valenza.

Dunque il metodo degli pseudopotenziali riformula il problema all-electron in un problema equivalente ma a ridotto numero di gradi di libertà. Il sistema equivalente preso in esame è costituito dagli elettroni di valenza soggetti allo

*pseudopotenziale* generato da *pseudonuclei*, ossia dagli ioni atomici costituiti dai nuclei atomici più gli elettroni di core presi in una configurazione elettronica congelata (diciamo la configurazione elettronica che avrebbero se il sistema fosse l'atomo neutro isolato, anche se in alcuni casi, come ad esempio in sistemi ionici, configurazioni elettroniche di atomo ionizzato riproducono più fedelmente la situazione reale).

Oltre al vantaggio costituito dalla riduzione dei gradi di libertà, il metodo degli pseudopotenziali consente un'ulteriore semplificazione del problema in quanto impiega, al posto delle funzioni d'onda elettroniche vere, delle pseudofunzioni d'onda molto più semplici. Infatti, indipendentemente dalla scelta del particolare tipo di pseudopotenziale fra i molti che nel corso degli anni sono stati sviluppati, vedremo che le pseudofunzioni d'onda elettroniche soluzione del problema presentano la peculiarità di essere funzioni che variano spazialmente in modo molto più lento, ossia presentano meno oscillazioni delle corrispondenti funzioni d'onda elettroniche. A occhio questo è dovuto in parte al fatto che gli pseudopotenziali, rispetto al potenziale nucleare, nella regione del core atomico sono molto meno negativi; ed in parte al fatto che le pseudofunzioni non hanno i vincoli di ortogonalità a cui sono necessariamente sottoposte le funzioni d'onda reali degli elettroni di valenza rispetto alle funzioni d'onda degli elettroni di core. Il vantaggio consiste nel fatto che, nel momento in cui cerchiamo una rappresentazione delle pseudofunzioni d'onda elettroniche su una base di onde piane, ad esempio quando cerchiamo di risolvere le equazioni di Kohn e Sham con la formulazione Car-Parrinello, è necessaria una base più piccola di quella che sarebbe richiesta se dovessimo rappresentare le funzioni d'onda reali. Infatti, in quest'ultimo caso è necessario includere un gran numero di onde piane per riprodurre le rapide oscillazioni spaziali della regione di core.

Storicamente è dovuto a Fermi [57] il primo tentativo di fornire una rappresentazione a pseudopotenziale con l'effetto degli elettroni di core sommato a quello dei nuclei. L'idea originaria venne successivamente sviluppata in direzione di un approccio *empirico*, in cui cioè gli pseudopotenziali venivano costruiti con parametri lasciati liberi e fissati in seguito in modo da riprodurre i dati sperimentali. Il primo lavoro che cerca di formalizzare teoricamente una costruzione basata su pseudopotenziali realmente *ab initio*, ossia senza la necessità di ricorrere a metodi empirici per derivare la forma degli pseudopotenziali, fu quello di Philips e Kleinman [Philips e Kleinman, 1959].

Il punto di partenza di Philips-Kleinman è l'equazione di Schrödinger effettiva di singola particella per un elettrone di valenza

$$(\hat{T} + \hat{U})\phi_v(r) = \epsilon_v\phi_v(r), \quad (5.16)$$

in cui  $\hat{U}$  è il potenziale efficace di singola particella. La pseudofunzione d'onda  $\phi_v^P(r)$  di un elettrone di valenza è definita implicitamente dalla relazione

$$\phi_v(r) = (1 - \sum_c \hat{P}_c)\phi_v^P(r), \quad (5.17)$$

dove  $\phi_v(r)$  è la funzione d'onda reale e  $\hat{P}_c$  è l'operatore di proiezione sullo stato

di core  $c$

$$\hat{P}_c = |\phi_c\rangle\langle\phi_c|. \quad (5.18)$$

Dunque si assume che la funzione d'onda reale sia data dalla pseudofunzione d'onda a cui sia stata sottratta la sua proiezione sugli stati di core; in questo schema non è quindi richiesta l'ortogonalità delle pseudofunzioni alle funzioni d'onda di core. Sostituendo la (5.17) nella equazione di Schrödinger si ottiene l'equazione di Schrödinger equivalente per la pseudofunzione d'onda,

$$(\hat{T} + \hat{U}^P)\phi_v^P(r) = \epsilon_v\phi_v^P(r), \quad (5.19)$$

dove lo pseudopotenziale  $\hat{U}^P$  è definito

$$\hat{U}^P = \hat{U} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c)\hat{P}_c. \quad (5.20)$$

Il punto rilevante da sottolineare è che gli autovalori relativi allo *pseudoatomo* coincidono con gli autovalori dell'atomo reale. Notiamo poi che lo pseudopotenziale è un operatore *non locale* per la sua dipendenza dall'autovalore. Infine, per come è definita, la pseudofunzione non è univocamente determinata: ovvero lo è a meno di una combinazione lineare arbitraria degli stati di core. Questo si riflette in una arbitrarietà dello pseudopotenziale associato. Il grande difetto di questo schema è che la norma non viene conservata, ossia

$$\langle\phi_v^P|\phi_v^P\rangle = \langle\phi_v|\phi_v\rangle + \sum_c |\langle\phi_c|\phi_v^P\rangle|^2, \quad (5.21)$$

e dunque in un contesto di teoria del funzionale densità dove la quantità centrale è proprio la densità elettronica, pseudofunzioni che non siano normalizzate e che perciò falliscano nel riprodurre la corretta densità condurrebbero a risultati sbagliati.

Per superare questo problema, Hamann, Schlüter e Chiang [Hamann, Schlüter e Chiang, 1979] proposero una nuova classe di pseudopotenziali, quelli cosiddetti a *norma conservata*. La costruzione sistematica per tutti gli elementi della tavola periodica è dovuta invece a Bachelet, Hamann e Schlüter [Bachelet, Hamann e Schlüter, 1982]. Tale classe di pseudopotenziali è costruita in modo che siano rispettati i seguenti vincoli: coincidenza degli autovalori per lo pseudoatomo con quelli dell'atomo reale; la pseudofunzione e la funzione d'onda reale coincidono oltre una certa distanza dalla origine  $r_c$  (raggio di core)

$$\phi_v^P(r) = \phi_v(r), \quad r > r_c; \quad (5.22)$$

conservazione della norma:

$$\int_0^r dr' r'^2 \phi_v^P(r') = \int_0^r dr' r'^2 \phi_v(r'), \quad \forall r \geq r_c; \quad (5.23)$$

segue dalle prime tre la condizione di *trasferibilità*

$$\frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_\epsilon^P(r) = \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_\epsilon(r), \quad \forall r \geq r_c, \quad (5.24)$$

cosiddetta perchè rappresenta la capacità dello pseudopotenziale di riprodurre il comportamento atomico anche in un intorno chimico differente da quello in cui è stato generato: proprietà ovviamente fondamentale per ogni conto ab initio su sistemi a materia condensata.

Senza entrare troppo nel dettaglio, illustreremo il procedimento che si usa per costruire gli pseudopotenziali a norma conservata. Il punto di partenza è un calcolo atomico all-electron. Si risolve l'equazione di Kohn-Sham per la parte radiale della funzione d'onda

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_s(r) \right] rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r), \quad (5.25)$$

dove  $v_s$  è il potenziale efficace di Kohn-Sham costituito dal potenziale esterno (l'attrazione nucleare *nuda*) più il potenziale di Hartree e infine il potenziale di scambio e correlazione nell'approssimazione voluta (LDA o NLDA)

$$v_s(r) = -\frac{Z}{r} + v_H[\rho](r) + v_{xc}[\rho](r). \quad (5.26)$$

La densità  $\rho$  che deve essere considerata è quella totale dovuta sia agli elettroni di valenza che a quelli di core.

Una volta ottenute le funzioni d'onda reali  $R_{nl}(r)$ , si costruiscono le pseudofunzioni in modo che siano verificati tutti i vincoli sopra descritti. Riveste particolare importanza la scelta del raggio di core  $r_c$ , il quale deve essere comunque più grande della posizione del nodo più esterno della funzione d'onda; questo affinché la pseudofunzione non contenga nodi e lo pseudopotenziale sia più *smooth*. Con riguardo a quest'ultima richiesta, esiste una classe di pseudopotenziali (quelli di Martins-Troullier [Martins e Troullier, 1993]) che, grazie alla scelta di un raggio di core particolarmente grande (che diviene paragonabile a circa la metà delle distanze interatomiche) e ad una adeguata modellizzazione della pseudofunzione all'interno del raggio di core, hanno la caratteristica di essere particolarmente "soffici". Ovviamente questo si traduce immediatamente nella richiesta di un numero minore di onde piane nella base scelta per rappresentare le funzioni d'onda.

Trovate le pseudofunzioni d'onda  $R_{nl}^P(r)$ , gli pseudopotenziali si ottengono invertendo l'equazione di Kohn-Sham

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{s,l}^P(r) \right] rR_{nl}^P(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}^P(r). \quad (5.27)$$

Si può vedere che lo pseudopotenziale (non locale) nella componente  $l$  è dato da

$$v_{s,l}^P(r) = \epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^P(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^P(r)]; \quad (5.28)$$

sottraendo le componenti di Hartree e di scambio e correlazione dovute ai soli elettroni di valenza

$$v_l^P(r) = v_{s,l}^P(r) - v_H[\rho_v](r) - v_{xc}[\rho_v](r), \quad (5.29)$$

otteniamo infine le componenti angolari dello pseudopotenziale relativo a quell'atomo. Lo pseudopotenziale totale nella sua forma finale può essere espresso

$$v^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l=0}^{\infty} v_l^P(r) \delta(r - r') \hat{P}_l, \quad (5.30)$$

dove  $\hat{P}_l$  è l'operatore di proiezione sugli autostati del momento angolare

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\rangle \langle Y_{lm}(\vartheta', \varphi')|. \quad (5.31)$$

Si ottiene dunque uno pseudopotenziale non locale, o più esattamente uno pseudopotenziale locale sulle variabili radiali e non locale su quelle angolari. Nella formulazione BHS ogni singola componente angolare viene poi separata in una parte locale (indipendente da  $l$ ) a lungo raggio ed in una parte non locale a corto raggio

$$v_l^P(r) = v^P(r) + \Delta v_l(r), \quad (5.32)$$

arrivando così ad uno pseudopotenziale totale

$$v^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v^P(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \Delta v_l(r) \delta(r - r') Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi'). \quad (5.33)$$

Ovviamente la sommatoria sulle componenti del momento angolare non è realmente estesa fino a infinito, ma è troncata ad un valore scelto sufficientemente grande in modo da arrivare a convergenza; in pratica si sceglie un  $l_{\max}$  oltre il quale gli ulteriori termini possono essere considerati di peso trascurabile, ovvero anche se ne prende in considerazione in modo approssimativo l'effetto globale includendo un termine aggiuntivo nella parte locale.

La formulazione di Kleinman e Bylander [Kleinman e Bylander, 1982] scrive invece lo pseudopotenziale in una forma che è completamente non locale, anche sulle variabili radiali quindi. Nella formulazione KB lo pseudopotenziale totale è

$$v^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v^P(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{l,m} \widetilde{\Delta} v_l(r) R_l^P(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \widetilde{\Delta} v_l(r') R_l^{P*}(r') Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi'), \quad (5.34)$$

dove

$$\widetilde{\Delta} v_l(r) = \frac{\Delta v_l(r)}{(\int dr R_l^{P*}(r) \Delta v_l(r) R_l^P(r))^{1/2}}. \quad (5.35)$$

Le due formulazioni sono equivalenti. Nella formulazione KB la non località radiale può introdurre degli autostati non fisici, detti *ghost states*, che possono tuttavia essere identificati, tramite determinati criteri, e quindi eliminati. Rispetto alla formulazione BHS la formulazione KB presenta però il vantaggio che l'elemento di matrice dello pseudopotenziale su una base di onde piane è fattorizzabile, e consente quindi una riduzione del costo computazionale.

Nel lavoro di questa tesi, il metodo degli pseudopotenziali è stato applicato per simulare il potenziale periodico presente all'interno di un cristallo di silicio. E' stata scelta in particolare la classe degli pseudopotenziali di Martins-Troullier (pseudopotenziali soffici) che è stata generata attraverso lo schema testè descritto. Dal punto di vista del metodo Car-Parrinello, l'utilizzo di pseudopotenziali comporta complicazioni dovute alla parte non locale. Nell'operatore corrispondente al potenziale esterno

$$v_{G-G'}^{\text{P loc}} + v_{G,G'}^{\text{P nonloc}},$$

il termine non locale deve essere trattato a parte. Nel caso di termini non locali cade la convenienza di eseguire in spazio reale l'applicazione a funzioni d'onda. Dunque per i termini non locali l'efficienza del calcolo passa da  $O(NM \log M)$  a  $O(NM^2)$ . Vedremo in seguito che il termine non locale induce inoltre un'altra complicazione nel calcolo della polarizzabilità a particelle indipendenti nel limite di grandi lunghezze d'onda.

Riteniamo infine utile richiamare l'attenzione sul fatto che per questo lavoro sono stati generati due tipi di pseudopotenziali: il primo tipo si riferisce a pseudopotenziali in approssimazione di densità locale, per i quali quindi l'equazione di Kohn-Sham risolta (e invertita) conteneva un termine LDA di scambio e correlazione; il secondo tipo si riferisce a pseudopotenziali genuinamente NLDA, in cui l'ulteriore termine correttivo NLDA per lo scambio e la correlazione è stato preso in considerazione anche al livello della generazione degli pseudopotenziali.

### 5.3 Sistemi in stato solido: scelta dei punti $k$

Per un sistema in stato solido le funzioni d'onda di Kohn-Sham saranno sviluppate su una base di orbitali di Bloch

$$\phi_{nk}(r) = \sum_G a_G^{nk} e^{i(k+G)r}. \quad (5.36)$$

L'equazione di Kohn-Sham diventa in questo caso

$$\sum_{G'} H_{GG'}^k a_{G'}^{nk} = \epsilon^{nk} a_G^{nk}, \quad (5.37)$$

dove gli  $G$  sono vettori del reticolo reciproco,  $k$  è definito all'interno della prima zona di Brillouin ed  $n$  è l'indice di banda. Inoltre  $H_{GG'}^k$  è definito (vedi appendice B)

$$H_{GG'}^k = \frac{1}{V} \int dr dr' e^{-i(k+G)r} H(r, r') e^{i(k+G')r'}. \quad (5.38)$$

Nel calcolo della struttura elettronica dello schema di Kohn-Sham, sono importanti solo le bande occupate. Dunque per  $n$  abbiamo un limite superiore (almeno per quanto concerne il calcolo della densità di stato fondamentale).

Si presenta, invece, un problema per quanto concerne l'altro indice quantico  $k$ : in teoria, infatti, per un sistema infinito esso è un indice continuo. Ovviamente in un calcolo numerico in cui compaiono integrali su  $k$  estesi a tutta la

prima zona di Brillouin, avremo la necessità di rimpiazzare gli integrali con opportune sommatorie su di un insieme discreto di punti (*punti  $k$* ). Possiamo avere una semplificazione qualora la scelta dei punti venga limitata all'interno della cosiddetta *zona irriducibile di Brillouin*, che è la più piccola porzione di spazio reciproco tale da ricoprire l'intera zona di Brillouin in seguito alla applicazione di tutte le operazioni di simmetria di cui gode il sistema.

Il numero di punti  $k$  su cui sommare dovrebbe comunque essere elevato quanto basta ad assicurare una buona rappresentazione dell'integrale, tenendo presente che, ovviamente, oltre un certo limite il calcolo risulterebbe troppo pesante. La scelta della grandezza dell'insieme dei punti da utilizzare è uno dei tanti parametri che caratterizzano un calcolo numerico e che deve essere verificato a posteriori rispetto all'accuratezza del risultato. Infatti, superato un certo limite nella scelta del numero totale dei punti utilizzati, ci si può accorgere che il risultato non cambia significativamente rispetto all'errore che si è prescelto nella ricerca del risultato.

Il numero dei punti necessari può essere ulteriormente ridotto introducendo dei punti *speciali*, un insieme di punti particolarmente rappresentativi della zona di Brillouin scelti attraverso criteri legati alla simmetria del sistema. L'introduzione dei punti speciali è dovuta a Baldereschi [Baldereschi, 1973], ma l'idea è stata successivamente sviluppata da Chadi e Cohen [Chadi e Cohen, 1973] e da Monkhorst e Pack [Monkhorst e Pack, 1976].

Nel calcolo della struttura elettronica del silicio e della funzione dielettrica abbiamo utilizzato diversi insiemi di punti Monkhorst-Pack. Nel calcolo della struttura elettronica sono sufficienti 10 punti speciali, ma per calcolare la costante dielettrica con l'accuratezza dell'1% è necessario estendere l'insieme a 28 punti. Per il calcolo delle proprietà ottiche e in generale della risposta dielettrica sembrerebbe invece necessario almeno un insieme di 60 punti speciali.



## Capitolo 6

# La funzione dielettrica del silicio

La gap energetica fondamentale della maggior parte dei semiconduttori è dell'ordine di qualche elettronvolt. Fotoni di sufficiente energia possono eccitare elettroni dalla banda di valenza (piena) alla banda di conduzione (vuota). Come risultato, gli spettri ottici dei semiconduttori costituiscono una ricca sorgente di informazioni sulle loro proprietà elettroniche. In molti semiconduttori i fotoni possono interagire anche con vibrazioni del reticolo e con elettroni localizzati su difetti del reticolo, rendendo così le tecniche ottiche interessanti anche per lo studio di queste eccitazioni.

In generale quando un semiconduttore viene illuminato dalla luce intervengono diversi processi ottici. Alla superficie del materiale una frazione della luce viene riflessa ed il resto è trasmessa. Della luce trasmessa all'interno, una parte è assorbita oppure subisce processi di scattering mentre il resto attraversa indisturbata il campione. Le onde elettromagnetiche assorbite possono essere riemesse a differente frequenza (*fotoluminescenza*) oppure dissipate come calore. I processi di scattering occorrono invece a causa di disomogeneità del mezzo le quali possono essere statiche o dinamiche. Un esempio di disomogeneità dinamica è la fluttuazione di densità associata ad onde acustiche (*Brillouin scattering*). Lo scattering della luce ad opera di altre eccitazioni elementari del sistema, quali fononi o plasmoni, è conosciuto come *scattering Raman*. In generale comunque, i processi ottici principali sono la *riflessione* e l'*assorbimento*, poiché essi occorrono all'ordine più basso nell'interazione tra le onde elettromagnetiche e le eccitazioni elementari del mezzo. Lo scattering d'altra parte tende ad essere meno importante poiché implica termini di ordine più alto nell'interazione. Nel seguito dunque ci occuperemo solo di processi di *ottica lineare* e trascureremo invece processi non lineari come ad esempio la *generazione di seconda armonica*.

Uno schema analogo vale anche nel caso in cui si considera l'interazione di un semiconduttore con un fascio di elettroni. Le informazioni che possono essere ricavate riguardano anche in questo caso le eccitazioni elementari del sistema. In

entrambi i casi la quantità che determina direttamente lo spettro sperimentale è la funzione dielettrica. Abbiamo già visto quale ruolo importante essa gioca nella teoria. Ora invece vedremo come essa si ricollega alle osservabili misurate sperimentalmente, partendo proprio da un semplice richiamo ad una trattazione di fisica classica macroscopica, che sarà l'oggetto del prossimo paragrafo.

## 6.1 Introduzione

Iniziamo questo capitolo con un passo indietro, vedendo cioè come viene introdotta la funzione dielettrica nelle leggi macroscopiche della fisica classica.

Le equazioni classiche dell'elettromagnetismo nella materia sono le equazioni di Maxwell (qui scritte utilizzando il sistema di unità di misura CGS di Gauss)

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \quad (6.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (6.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} \quad (6.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{D}} \quad (6.4)$$

dove  $\rho$  e  $\mathbf{j}$  sono la densità di carica e la densità di corrente di carica *esterne*, ossia sono medie spaziali delle quantità microscopiche su volumetti di dimensioni opportune. Inoltre abbiamo le ulteriori relazioni fra il vettore campo elettrico  $\mathbf{E}$  con il vettore induzione dielettrica  $\mathbf{D}$  e la polarizzazione macroscopica  $\mathbf{P}$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (6.5)$$

e fra il campo magnetico  $\mathbf{H}$ , il vettore induzione magnetica  $\mathbf{B}$  e la magnetizzazione macroscopica  $\mathbf{M}$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}. \quad (6.6)$$

I materiali di nostro interesse, i semiconduttori, sono essenzialmente materiali non ferromagnetici, e dunque possiamo porre per essi  $\mathbf{M} = 0$ . Risolvendo le equazioni di Maxwell per il problema di un dielettrico in assenza di cariche e correnti elettriche esterne, arriviamo all'equazione

$$\left( \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E} = \frac{4\pi}{c^2} \ddot{\mathbf{P}}, \quad (6.7)$$

che è l'equazione di un'onda generata da un dipolo oscillante.

Se consideriamo un'onda elettromagnetica a vettore campo elettrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , essa induce in un dielettrico una polarizzazione  $\mathbf{P}$  che è legata a  $\mathbf{E}$  attraverso un tensore di rango 2

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int d^3r' dt' \chi_{ij}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \mathbf{E}_j(\mathbf{r}', t'). \quad (6.8)$$

$\chi_{ij}$  è conosciuto come tensore di suscettività dielettrica e rappresenta la risposta del nostro sistema alla perturbazione esterna introdotta dal campo elettromagnetico. In assenza di perturbazione il sistema è invariante per traslazioni temporali, dunque si assume che il tempo sia omogeneo. Per offrire una trattazione macroscopica semplificata, evitando complicazioni dovute alle correzioni di campo locale, assumiamo inoltre che anche lo spazio sia omogeneo introducendo una suscettività dielettrica macroscopica che è una media calcolata sulla cella unitaria della quantità microscopica. Otteniamo dunque una relazione

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int d^3 r' dt' \chi_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; |t - t'|) \mathbf{E}_j(\mathbf{r}', t'), \quad (6.9)$$

ovvero, per il teorema di convoluzione, in spazio trasposto

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{q}, \omega) = \sum_j \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_j(\mathbf{q}, \omega). \quad (6.10)$$

In principio tutte le proprietà ottiche lineari del mezzo sono determinate dal tensore di suscettività dielettrica  $\chi$ .

Per confronto con gli esperimenti è spesso conveniente introdurre un altro tensore di rango 2 conosciuto come il tensore dielettrico e definito

$$\mathbf{D}_i(\mathbf{q}, \omega) = \sum_j \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_j(\mathbf{q}, \omega). \quad (6.11)$$

Dalle definizioni di  $\varepsilon$  e  $\chi$  si trova la relazione

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + 4\pi\chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega). \quad (6.12)$$

In sistemi isotropi ovvero cristalli a simmetria cubica, quale è il silicio, il tensore dielettrico, e analogamente il tensore di suscettività dielettrica, ha solo tre elementi identici sulla diagonale. Possiamo introdurre un'altra semplificazione considerando dunque una funzione dielettrica scalare  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  al posto del tensore. Ovviamente questo non è possibile in cristalli a simmetria tetragonale o esagonale (uniassiali) o a simmetria minore (biassiali), dove si verifica il fenomeno della *birifrangenza*, dovuto al fatto che la velocità della luce varia a seconda della direzione di propagazione e della polarizzazione.

Ulteriormente possiamo assumere che  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  sia indipendente da  $\mathbf{q}$ , sebbene questo valga in realtà solo per piccoli  $\mathbf{q}$ . In processi ottici tuttavia, la lunghezza d'onda della luce è molto piccola rispetto alla costante reticolare o ad altre dimensioni rilevanti; possiamo dunque assumere che il vettore d'onda del fotone  $\mathbf{q}$  sia molto piccolo, praticamente 0. Dunque consideriamo una funzione  $\varepsilon(\omega)$  uguale al valore che la funzione assume a  $\mathbf{q} = 0$ . Incidentalmente una funzione dielettrica indipendente da  $q$  implica in spazio reale una  $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$  proporzionale ad una delta di Dirac, dunque ad una relazione *locale* tra  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{D}$ , ossia  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  dipende solo da  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  applicato al punto  $\mathbf{r}$ . In una relazione non-locale invece, esso dipende anche dal valore di  $\mathbf{D}$  negli altri punti.

Per concludere allora, sostituendo nella (6.7) le relazioni per  $\mathbf{P}$  e  $\varepsilon$  arriviamo infine all'equazione

$$\left(\nabla^2 - \frac{\varepsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{E} = 0, \quad (6.13)$$

la cui soluzione è

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{q}(\omega)\mathbf{r} - \omega t)]. \quad (6.14)$$

La relazione di dispersione per il vettore d'onda  $\mathbf{q}$  sarà

$$q(\omega) = \frac{\omega}{c} \varepsilon^{1/2}(\omega) = \frac{\omega}{c} \tilde{n}(\omega) = \frac{\omega}{c} [n(\omega) + i\kappa(\omega)], \quad (6.15)$$

dove abbiamo introdotto l'indice di rifrazione complesso  $\tilde{n}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon^{1/2}(\mathbf{q}, \omega)$ .

Sostituendo nella (6.14) il valore di  $q$  trovato nella (6.15), otteniamo

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\left[-\frac{\omega}{c} \kappa(\omega) \hat{\mathbf{q}}\mathbf{r}\right] \exp\left[i\left(\frac{\omega}{c} n(\omega) \hat{\mathbf{q}}\mathbf{r} - \omega t\right)\right]. \quad (6.16)$$

Fisicamente l'equazione (6.16) rappresenta la propagazione di onde elettromagnetiche nella materia con velocità di fase che dipende dalla frequenza e con una attenuazione esponenziale di lunghezza caratteristica dell'ordine di

$$l = \frac{c}{\omega \kappa(\omega)}, \quad (6.17)$$

ovvero con *coefficiente di assorbimento*  $\alpha$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\kappa(\omega)}{\lambda_0}, \quad (6.18)$$

dove  $\lambda_0$  è la lunghezza d'onda della luce nel vuoto.

Nonostante tutte le semplificazioni introdotte risulta evidente il ruolo della funzione dielettrica nel determinare le proprietà ottiche della materia: direttamente legati alla funzione dielettrica sono infatti i coefficienti di assorbimento così come l'indice di rifrazione reale, e dunque tutti i parametri da cui dipende la risposta della materia ad un campo elettromagnetico. Nella trattazione fatta in questa tesi si considera una funzione dielettrica dipendente dal vettore d'onda  $\mathbf{q}$ , dunque una risposta non-locale; ed inoltre viene rimossa l'approssimazione di spazio omogeneo reintroducendo l'effetto dei campi locali. La quantità considerata è dunque, come vedremo nel prossimo paragrafo, l'intera *matrice dielettrica*  $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)$  che descrive completamente un sistema a simmetria cubica quale il silicio.

## 6.2 La funzione dielettrica macroscopica

Nella sezione in cui abbiamo trattato la risposta lineare nello schema di Kohn-Sham, siamo arrivati ad una espressione per l'inverso della funzione dielettrica (Eq. (3.87)) che qui richiamiamo

$$\varepsilon^{-1} = 1 + w(1 - \chi^{(0)}w - \chi^{(0)}f_{xc})^{-1}\chi^{(0)}. \quad (6.19)$$

Se pensiamo questa relazione in spazio reale, i prodotti sono da intendersi come prodotti di convoluzione. In un solido che ha la periodicità del reticolo di Bravais, possiamo definire la trasformata di Fourier della  $\varepsilon^{-1}$  (vedi appendice B)

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'}, \quad (6.20)$$

dove  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{G}'$  sono vettori del reticolo reciproco, mentre  $\mathbf{q}$  è un vettore definito all'interno della prima zona di Brillouin. Dunque in un solido, a causa del fatto che la completa simmetria continua traslazionale presente in un sistema omogeneo è ridotta ad una simmetria discreta per traslazioni su vettori del reticolo di Bravais, le proprietà dielettriche sono descritte da una matrice dielettrica piuttosto che da una funzione dielettrica.  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{G}'$  sono gli indici della matrice.

La *funzione dielettrica macroscopica* di un solido è quindi definita come

$$\varepsilon_M(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (6.21)$$

In particolare la *costante dielettrica macroscopica* sarà definita

$$\varepsilon_M = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{00}^{-1}(\mathbf{q}, \omega = 0)}, \quad (6.22)$$

dove particolare cura deve essere posta nel calcolare il limite di grandi lunghezze d'onda ( $\mathbf{q} \rightarrow 0$ ), come vedremo nel seguito.

Occorre a questo punto richiamare l'attenzione su un altro effetto che è di non trascurabile importanza in sistemi a ridotta simmetria quali i sistemi di stato solido. Come si può vedere dalla (6.22), la costante dielettrica macroscopica è definita come l'inverso dell'elemento (0, 0) della matrice dielettrica inversa  $\varepsilon^{-1}$ . La definizione della funzione dielettrica macroscopica (Eq. (6.21)) analogamente si riferisce ad un elemento sulla diagonale della matrice dielettrica inversa. Questo non è equivalente ad usare una definizione basata sull'elemento corrispondente della matrice dielettrica diretta, perlomeno se in presenza di elementi della matrice fuori della diagonale diversi da zero. In tal caso infatti l'inversione della matrice non è equivalente all'inversione dei singoli elementi. La presenza di elementi fuori diagonale diversi da zero è legata ai cosiddetti *effetti di campo locale* (da non confondere con la correzione di campo locale introdotta precedentemente). Gli effetti di campo locale si manifestano allorchè consideriamo la generalizzazione della (3.83) al caso di un sistema con la periodicità caratteristica dello stato solido

$$\delta v_s(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \delta v(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega), \quad (6.23)$$

che abbiamo scritto in spazio trasposto. Dalla relazione appena scritta è evidente che una perturbazione esterna  $\delta v$  a fissato vettore d'onda  $\mathbf{q} + \mathbf{G}'$ , può indurre nel campo interno al sistema componenti di Fourier a vettore d'onda  $\mathbf{q} + \mathbf{G}$  differente per un vettore del reticolo reciproco  $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$  dal vettore d'onda

del campo esterno. Questo vale solamente se in corrispondenza l'elemento  $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}$ , fuori diagonale della matrice dielettrica inversa è diverso da zero. In spazio diretto, questo corrisponde alla presenza di fluttuazioni nel campo interno indotto le quali sono di scala molto più piccola rispetto alla scala sulla quale il campo esterno varia (da cui il termine di "effetti di campo locale").

Gli effetti di campo locale entrano in gioco anche nella determinazione della costante dielettrica, come si può vedere dalla definizione (6.22). Prendere come costante dielettrica direttamente l'elemento  $(0,0)$  della matrice dielettrica diretta

$$\varepsilon_M^{\text{NLF}} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \varepsilon_{00}(\mathbf{q}, \omega = 0), \quad (6.24)$$

o anche, il che è equivalente, dimensionare le matrici al valore 1, corrisponde a trascurare l'effetto dei campi locali. Tipicamente, come vedremo, in un semiconduttore i campi locali contribuiscono ad abbassare il valore della costante dielettrica per un ammontare di circa il 10%.

Nel calcolo della matrice dielettrica (Eq. (6.19)) sono richiesti due ingredienti: la polarizzabilità a particelle indipendenti  $\chi^{(0)}$  e il nucleo di scambio e correlazione. Abbiamo già visto l'espressione per la  $\chi^{(0)}$  in spazio reale. In spazio trasposto e per un sistema periodico essa sarà

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{2}{V} \sum_{n, n', \mathbf{k}} \langle \phi_{n', \mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}} | \phi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{q}} \rangle \langle \phi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}')\mathbf{r}'} | \phi_{n', \mathbf{k}} \rangle \\ &\quad \frac{f(\varepsilon_{n, \mathbf{k} + \mathbf{q}}) - f(\varepsilon_{n', \mathbf{k}})}{\varepsilon_{n', \mathbf{k}} - \varepsilon_{n, \mathbf{k} + \mathbf{q}} + \omega + i\eta}, \end{aligned} \quad (6.25)$$

dove  $n$  e  $n'$  sono sommati su tutte le bande al punto di spazio reciproco  $\mathbf{k}$ , e  $\mathbf{k}$  è sommato su tutta la prima zona di Brillouin.  $f$  è la distribuzione di Fermi-Dirac (calcolata alla temperatura 0), mentre  $\phi_{n, \mathbf{k}}$  e  $\varepsilon_{n, \mathbf{k}}$  sono gli orbitali e gli autovalori di singola particella dello schema di Kohn e Sham.

In linea generale, quindi è necessario conoscere gli orbitali e gli autovalori di Kohn-Sham per un certo numero di bande. Il numero di bande incluse nella sommatoria è un parametro del calcolo numerico da verificare a posteriori rispetto alla convergenza del risultato. Si può constatare comunque che non è necessario estendere la sommatoria a livelli vuoti molto alti, giacchè nell'espressione (6.25) livelli completamente vuoti danno contributo solo se accoppiati con livelli occupati, contributo peraltro ridotto, in tal caso, per una quantità proporzionale alla differenza energetica fra i livelli (il termine  $\varepsilon_{n'} - \varepsilon_n$  che compare a denominatore). Dunque la sommatoria converge abbastanza rapidamente.

Inoltre è necessario conoscere orbitali e livelli energetici su un certo insieme di punti  $k$  all'interno della zona irriducibile di Brillouin. Per le proprietà di simmetria del sistema, sarà possibile fare una estensione ai punti corrispondenti nell'intera zona di Brillouin. La sommatoria in  $\mathbf{k}$  può essere calcolata sugli insiemi particolarmente rappresentativi dei punti speciali. Il numero dei punti speciali da considerare è un parametro particolarmente delicato del calcolo numerico: su di esso la convergenza deve essere verificata accuratamente.

$1 \times E$	Identità.
$8 \times C_3$	Rotazione oraria e antioraria di $120^\circ$ intorno agli assi $[111]$ , $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , $[1\bar{1}\bar{1}]$ e $[11\bar{1}]$ .
$3 \times C_2$	Rotazione di $180^\circ$ intorno agli assi $[100]$ , $[010]$ e $[001]$ .
$6 \times S_4$	Rotazione impropria oraria e antioraria di $90^\circ$ intorno agli assi $[100]$ , $[010]$ e $[001]$ .
$6 \times \sigma$	Riflessione rispetto ai piani $(110)$ , $(1\bar{1}0)$ , $(101)$ , $(10\bar{1})$ , $(011)$ e $(01\bar{1})$ .

Tabella 6.1: Gruppo di simmetria puntuale relativo al sistema cristallografico fcc.

Il calcolo della  $\chi^{(0)}$  per valori del momento  $\mathbf{q}$  finiti non presenta particolari problemi. In realtà c'è la complicazione che per valori di  $\mathbf{q}$  qualsiasi, è necessario conoscere orbitali e livelli energetici oltre che in ogni punto  $\mathbf{k}$  dell'insieme di punti speciali scelto, anche nel punto  $(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ . Anzi, più precisamente, se utilizziamo un insieme di punti speciali ristretto alla zona irriducibile di Brillouin, è necessario estendere le nostre conoscenze anche in ogni punto  $(\mathbf{k} + T_i \mathbf{q})$ , dove  $T_i$  è il gruppo di simmetria del sistema (tabella 6.1). Questo si rende necessario allorché estendiamo la sommatoria sui punti  $k$  a tutta la zona di Brillouin. Nel caso particolare si sia scelto un insieme di punti speciali alla Monkhorst-Pack tuttavia, il calcolo della  $\chi^{(0)}$  risulta semplificato qualora venga scelto un valore di  $\mathbf{q}$  pari ad una delle possibili differenze  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  fra due punti qualsiasi dell'insieme. In tal caso infatti, grazie alla scelta particolarmente simmetrica dei punti  $k$  che viene fatta nello schema Monkhorst-Pack, è sufficiente conoscere orbitali e livelli energetici nei soli punti dell'insieme. Per ogni punto  $\mathbf{k}$  dell'insieme esisterà anche, nella zona irriducibile o riportato all'interno di essa per un vettore del reticolo reciproco, il punto  $(\mathbf{k} + \mathbf{q})$  appartenente all'insieme stesso.

Il problema del calcolo della  $\chi^{(0)}$  nel limite per  $q \rightarrow 0$  merita una menzione a parte. Esistono in questo caso due schemi, uno numerico ed uno analitico. Il primo prevede la scelta di un valore del momento  $\mathbf{q}$  piccolo rispetto alle dimensioni della zona di Brillouin e lungo una direzione di non particolare simmetria del problema (è necessario verificare a posteriori che il risultato sia stabile sia rispetto alla dimensione del valore, sia rispetto alla direzione) ed inoltre il calcolo della  $\chi^{(0)}$  direttamente come nel caso  $q$  finito. Presenta la complicazione che per insiemi di Monkhorst-Pack non particolarmente fitti, sicuramente non si trova un valore di  $\mathbf{q}$  corrispondente ad una differenza  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  sufficientemente piccolo. Dunque è necessario conoscere orbitali e livelli energetici anche in tutti i punti  $(\mathbf{k} + T_i \mathbf{q})$ .

Con lo schema analitico, invece, si calcola la  $\chi^{(0)}$  attraverso uno sviluppo perturbativo in  $\mathbf{q}$  di funzioni d'onda e livelli energetici intorno ai punti  $\mathbf{k}$  dell'insieme di punti speciali prescelto; scelto  $\mathbf{q}$  secondo i criteri già indicati, funzioni

d'onda e livelli sono riportati da  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  attraverso lo sviluppo perturbativo. In questo schema il calcolo degli elementi di matrice a  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{G}'$  diversi da zero non presenta particolari problemi. Per gli elementi di matrice in cui  $\mathbf{G} = 0$  o  $\mathbf{G}' = 0$  (ali della matrice) oppure entrambi  $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$  (testa della matrice), lo sviluppo perturbativo deve essere fatto con maggiore cura, in particolare se nel calcolo degli orbitali e dei livelli di Kohn-Sham si utilizzano potenziali non locali, come è il caso di un calcolo numerico che si avvale di pseudopotenziali. Rimandiamo all'appendice C la discussione sul calcolo analitico della  $\chi^{(0)}$  nel limite per  $q \rightarrow 0$ . In questo lavoro abbiamo ritenuto preferibile il metodo analitico, che garantisce una maggiore precisione nei risultati.

A questo punto l'ultimo ingrediente che manca al calcolo della matrice dielettrica è l'espressione per il nucleo di scambio e correlazione. Per sistemi reali, essendo definito come la derivata funzionale del potenziale di scambio e correlazione rispetto alla densità

$$f_{xc} = \frac{\delta v_{xc}}{\delta \rho}, \quad (6.26)$$

è ovviamente sconosciuto: da ciò la necessità di ricorrere ad opportune approssimazioni. Abbiamo già visto l'approssimazione RPA che consiste nel porre

$$f_{xc}^{\text{RPA}} = 0, \quad (6.27)$$

ossia nel trascurare completamente effetti di scambio e correlazione. Nell'approssimazione LDA si prende come nucleo di scambio e correlazione la derivata funzionale del potenziale di scambio e correlazione LDA

$$f_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left. \frac{\partial v_{xc}^{\text{LDA}}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}. \quad (6.28)$$

L'espressione per il nucleo di scambio e correlazione LDA è locale. In spazio reciproco la località si riflette in un nucleo di scambio e correlazione indipendente da  $\mathbf{q}$  e dipendente da  $\mathbf{G}$  e da  $\mathbf{G}'$  solo attraverso la loro differenza ( $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$ )

$$f_{xc \mathbf{G} \mathbf{G}'}^{\text{LDA}}(\mathbf{q}) = A(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (6.29)$$

Questo comportamento è scorretto persino nel gas elettronico omogeneo: abbiamo già visto infatti alcune espressioni teoriche per il nucleo di scambio e correlazione del jellium, ovvero, il che è equivalente, per la correzione di campo locale.

Nel nostro approccio NLDA, prendiamo come nucleo di scambio e correlazione una espressione desunta dal nucleo di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo, introducendo la non località tipica di un sistema disomogeneo tramite la relazione

$$f_{xc}^{\text{NLDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = f_{xc}^{\text{HEG}} \left( \rho = \frac{\rho(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}')}{2}; |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \omega \right), \quad (6.30)$$

ossia calcolando l'argomento densità su una media delle densità ai punti  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$ . Possiamo vedere che rispetto alla LDA l'espressione per il nucleo di scambio

e correlazione NLDA ora è realmente non locale, mentre la sua espressione in spazio reciproco ha una dipendenza da  $\mathbf{q}$  sul modello di quella del gas elettronico omogeneo.

L'espressione usata in spazio reciproco per il nucleo di scambio e correlazione è la seguente

$$f_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{G}''} \tilde{f}_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'', \mathbf{G}' - \mathbf{G}''; |\mathbf{q} + \mathbf{G}''|), \quad (6.31)$$

dove appare la trasformata di Fourier  $\tilde{f}_{\text{xc}}^{\text{HEG}}$  di  $f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\rho; q)$  rispetto alle variabili spaziali  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$ :

$$f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}\left(\frac{\rho(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}')}{2}; q\right) = \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} e^{i\mathbf{G}_1\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}_2\mathbf{r}'} \tilde{f}_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2; q); \quad (6.32)$$

i dettagli sul modo in cui la (6.31) è stata ottenuta sono riportati in appendice C.

La forma del nucleo di scambio e correlazione del jellium che abbiamo utilizzato, ovvero della correzione di campo locale  $\mathcal{G}(q)$  direttamente legata a  $f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(q)$ , è la seguente espressione [40]

$$\mathcal{G}(q) = CQ^2 + \frac{BQ^2}{g + Q^2} + \alpha Q^4 e^{-\beta Q^2}, \quad Q = q/k_F, \quad (6.33)$$

che è una parametrizzazione analitica dei dati numerici ottenuti da Moroni, Ceperley e Senatore [39] attraverso un calcolo di tipo Montecarlo quantistico (QMC). I coefficienti che compaiono sono complicate funzioni della densità ed il loro valore è riportato in [40]. Notiamo che nel  $\mathcal{G}(q)$  che abbiamo utilizzato possiamo distinguere, oltre ad un termine "lorenziano" presente già nella prima espressione della correzione di campo locale elaborata da Hubbard, un ulteriore termine gaussiano che consente di riprodurre quantitativamente i risultati numerici QMC.

Ultima questione è quella relativa alla dipendenza del nucleo di scambio e correlazione dalla frequenza. Questa assume importanza solo nel calcolo della risposta dinamica (spettri ottici o di energy loss), mentre nel calcolo della costante dielettrica statica ovviamente non ha alcun peso. Esistono in letteratura alcune parametrizzazioni relative alla dipendenza dinamica del nucleo di scambio e correlazione del gas elettronico omogeneo. Nel limite di grandi lunghezze d'onda ( $q \rightarrow 0$ ) una parametrizzazione utile è stata data da Gross e Kohn [21], mentre Dabrowski [22] ha esteso il risultato di Gross e Kohn a  $q$  finiti. Tuttavia, come emerge dal lavoro di Gross e Kohn, trascurare la dipendenza di  $f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}$  dalla frequenza, ossia passare alla cosiddetta Approssimazione Adiabatica

$$f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(q, \omega) \simeq f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(q, \omega = 0), \quad (6.34)$$

non introduce errori significativi. Secondo la valutazione da loro riportata, per sistemi disomogenei di densità media circa  $r_s = 2$ , l'errore è ben al di sotto dell'1%. Nel nostro lavoro dunque, abbiamo trascurato la dipendenza dalla frequenza. Tutti gli spettri ottici o di energy loss ottenuti (LDA o NLDA) devono intendersi in approssimazione adiabatica.

$N$	$\epsilon_M^{\text{RPA}}$
27	12.6701
59	12.4445
89	12.3345
169	12.2350
181	12.2246
259	12.1783
307	12.1747

Tabella 6.2: Convergenza della costante dielettrica  $\epsilon_M$  in approssimazione RPA rispetto alla dimensione della base di onde piane scelta per rappresentare le funzioni d'onda e la matrice dielettrica.

### 6.3 La costante dielettrica del silicio

Per calcolare la costante dielettrica macroscopica del silicio, ricavata la matrice dielettrica inversa mediante la (6.19), abbiamo utilizzato dunque l'espressione (6.22).

E' necessario tenere sotto controllo diversi parametri di convergenza: innanzitutto la dimensione delle matrici che, come abbiamo visto, è legata soprattutto agli effetti di campo locale. Scegliere una dimensione appropriata significa accertarsi a posteriori che il risultato sia a convergenza, ossia che non cambi sensibilmente se la dimensione è aumentata ulteriormente. Parallelamente alla dimensione delle matrici va tenuta sotto controllo anche la dimensione della base scelta per rappresentare le funzioni d'onda  $\phi_{n,\mathbf{k}}$ . Per queste abbiamo scelto una base di onde piane

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{n,\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{+i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}},$$

dove la sommatoria viene troncata ad un valore opportuno. La convergenza dei risultati dovrà essere così verificata anche rispetto alla dimensione della base. In tabella 6.2 abbiamo riportato i valori ottenuti per la costante dielettrica in corrispondenza a diverse dimensioni tanto per la matrice dielettrica quanto per la base di onde piane utilizzata; abbiamo cioè considerato insieme questi due parametri che pure potrebbero essere tenuti separati. Si può vedere che con un errore dell'1% il valore  $N = 169$  può considerarsi a convergenza. Di fatto si può verificare che la convergenza è già raggiunta utilizzando 169 onde piane per le funzioni d'onda ed una dimensione per le matrici più piccola, ossia di 89. Tuttavia nel costo computazionale globale il peso maggiore è dovuto soprattutto alla dimensione della base. La dimensione delle matrici pesa solo nelle operazioni di inversione matriciale; nella procedura che abbiamo utilizzato si può vedere che l'operazione di inversione compare una sola volta (nella valutazione della (6.19)). Dunque abbiamo ritenuto che una dimensione per le matrici maggiore del necessario non comportasse un aggravio eccessivo nel costo computazionale.

Per quanto riguarda i punti  $k$ , abbiamo usato diversi insiemi di punti speciali

punti $k$	$\varepsilon_M^{\text{RPA}}$
10	13.0553
28	12.2350
60	12.1996

Tabella 6.3: Convergenza della costante dielettrica  $\varepsilon_M$  in approssimazione RPA rispetto al numero di punti speciali nella prima zona di Brillouin.

Monkhorst-Pack [65], valutando a posteriori la convergenza del risultato rispetto al numero di punti utilizzati. Nella tabella 6.3 abbiamo riportato il valore della costante dielettrica ottenuto in corrispondenza di 10, 28 e 60 punti speciali di Monkhorst-Pack. La convergenza risulta raggiunta al valore di 28 punti speciali, anche se il risultato a 60 punti  $k$  mostra ancora una variazione dello 0.3%.

Infine l'ultimo parametro da tenere sotto controllo è il numero di bande di conduzione incluse nella sommatoria che compare nell'espressione (6.25). Anche qui abbiamo verificato a posteriori la convergenza. I risultati, mostrati in tabella 6.4, evidenziano una convergenza già raggiunta al valore 30 bande. Ciò è in contrasto con quanto ottenuto da Hybertsen e Louie che hanno trovato una convergenza a valori più alti (circa 200 bande), utilizzando però criteri di verifica diversi. Dato che un numero più elevato di bande non comporta un appesantimento eccessivo dei calcoli (perlomeno è meno critico del numero di punti  $k$  o della dimensione della base di onde piane), abbiamo scelto il valore di 70 bande in modo da avere un certo margine di sicurezza.

Abbiamo poi anche verificato il risultato rispetto ad effetti dovuti ai campi locali e rispetto all'inclusione nel calcolo di contributi dovuti a termini non locali (lo pseudopotenziale) che nel limite di grandi lunghezze d'onda devono essere opportunamente considerati (vedi appendice C). La scelta di dimensionare la matrice dielettrica ad 1 o, equivalentemente, di prendere come valore della costante dielettrica macroscopica l'elemento  $(0, 0)$  della matrice dielettrica diretta  $\varepsilon(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega = 0)$ , corrisponde a trascurare completamente l'effetto dei campi locali. La tabella 6.5 mostra che i campi locali, coerentemente con quanto trovato da altri autori, abbassano il valore della costante dielettrica per un 10-20%. L'effetto dovuto alla inclusione appropriata dei termini non locali dello

bande	$\varepsilon_M^{\text{RPA}}$
15	12.1475
30	12.2069
50	12.2270
70	12.2350
168	12.2387
200	12.2384

Tabella 6.4: Convergenza della costante dielettrica  $\varepsilon_M$  in approssimazione RPA rispetto al numero di bande incluse nella sommatoria.

	NLF	NNL	LF+NL
RPA	13.6	14.2	12.2
LDA	15.4	15.0	12.9
NLDA	14.9	14.5	12.5

Tabella 6.5: Valori calcolati per la costante dielettrica macroscopica  $\epsilon_M$ ; prima colonna: trascurando gli effetti di campo locale; seconda colonna: trascurando contributi dovuti a termini non locali nel potenziale esterno; terza colonna: considerando gli effetti di campo locale e i contributi dovuti ai termini non locali.

pseudopotenziale, ha un comportamento simile. E' dunque necessario tenere tali effetti nella dovuta considerazione.

Nell'ultima colonna della tabella 6.5 sono riportati i risultati principali ottenuti per la costante dielettrica. Si può vedere che l'inclusione degli effetti di scambio e correlazione attraverso un nucleo di scambio e correlazione ottenuto in approssimazione LDA ha come risultato l'aumento del valore della costante dielettrica rispetto all'approssimazione RPA, nella quale effetti di scambio e correlazione sono completamente trascurati. Questo effetto si manifesta indipendentemente dal fatto che siano stati considerati o trascurati gli effetti di campo locale. D'altra parte invece, l'inclusione di effetti non locali di scambio e correlazione attraverso un nucleo di scambio e correlazione NLDA comporta una miglioramento del valore LDA nella misura di circa il 3%.

In tabella 6.6 abbiamo riportato il confronto fra i valori della costante dielettrica del silicio così come sono stati ottenuti nelle diverse approssimazioni e da diversi autori. Prima di tutto notiamo come i nostri valori RPA ed LDA coincidono strettamente con i valori ottenuti da Hybertsen e Louie. Questo dipende dal fatto che abbiamo utilizzato lo stesso metodo in tutti i passaggi necessari ad arrivare al calcolo della costante dielettrica.

Il confronto con i valori ottenuti dagli altri autori esige d'altra parte maggiore cautela, in considerazione della particolare criticità di alcuni parametri utilizzati nel calcolo, tra i quali essenzialmente la costante reticolare e gli pseudopotenziali usati. Nel confronto abbiamo riportato solo i dati che si riferiscono a costanti reticolari teoriche. Infatti l'utilizzo della costante reticolare sperimentale, oltre ad implicare un *antiestetico* ricorso ad un parametro di provenienza sperimentale in un calcolo che dovrebbe essere "ab initio", si riferisce ad una situazione fisica in cui una pressione meccanica è applicata al sistema, ed è noto sperimentalmente che la costante dielettrica risente fortemente di variazioni della pressione esterna. Dunque non possiamo confrontare valori della costante dielettrica teorica ottenuti attraverso l'utilizzo di costanti reticolari non corrispondenti al minimo dell'energia totale calcolata con i valori desunti da esperimenti fatti a pressione atmosferica.

Dopo questa premessa, il confronto con i dati ottenuti da Dal Corso, Baroni e Resta deve avvenire considerando i valori di riferimento RPA e LDA. Il valore LDA di Baroni e Dal Corso (12.7), corrispondente ad una costante reticolare

	$a_0$ [a.u.]	$\epsilon_M$
RPA	10.16	12.2
LDA	10.16	12.9
NLDA	10.18	12.5
Hybertsen-Louie [55], RPA	?	12.2
Hybertsen-Louie [55], LDA	?	12.9
Baroni-Resta [77], RPA	10.20?	12.0
Baroni-Resta [77], LDA	10.20	12.7
Dal Corso-Baroni-Resta [76], GGA	10.38	12.6
Gavrilenko-Bechstedt [78], RPA	10.23	11.8
Gavrilenko-Bechstedt [78], LDA	10.23	12.7
Levine-Allan [75], LDA	10.26	13.5
Levine-Allan [75], GW	10.26?	11.2
Experimental [81]	10.28	11.4

Tabella 6.6: Confronto fra i valori della costante dielettrica del silicio calcolati in diverse approssimazioni e da diversi autori. Il valore GGA si riferisce al risultato ottenuto da Dal Corso, Baroni e Resta in approssimazione di Gradient Corrections.

(10.20 a.u.) più vicina al valore sperimentale (10.28 a.u.), è solo lievemente migliorato (nella misura di un 1%) quando si passa in approssimazione GGA. In realtà l'introduzione del solo termine non locale GGA nello scambio e correlazione dovrebbe ridurre in modo più considerevole la costante dielettrica; tuttavia la GGA presenta il grave problema che la costante reticolare calcolata (10.38 a.u.) è fortemente sovrastimata (questo effetto è stato mostrato come generale anche in altri calcoli GGA). La sovrastima della costante reticolare ha quindi come conseguenza quella di far risalire il valore per la costante dielettrica, col risultato finale che la correzione totale risulta piccola.

Nel caso della NLDA invece la costante reticolare subisce un lieve miglioramento (da 10.16 a.u. della LDA a 10.18) e d'altra parte la correzione alla costante dielettrica dovuta al termine non locale si fa sentire completamente con una riduzione abbastanza considerevole del 3% circa. In questo lavoro si è anche verificato se il miglioramento nella costante dielettrica NLDA fosse dovuto, piuttosto che alla diversa approssimazione usata, all'effetto del lieve aumento della costante reticolare. Pertanto è stato eseguito un calcolo NLDA utilizzando la costante reticolare teorica ottenuta in LDA (10.16 a.u.). Il risultato è che la costante dielettrica è solo lievemente modificata da un parametro reticolare minore (12.50 invece che 12.51). Il 3% di miglioramento trovato dunque è ascrivibile completamente alla diversa approssimazione usata per il nucleo di scambio e correlazione.

Nonostante che lo scarto del valore della costante dielettrica teorica dal valore sperimentale sia sceso, con le approssimazioni di ordine superiore alla LDA, al di sotto del 10%, e che il valore NLDA possa essere considerato come il valore migliore ottenibile con schemi della teoria del funzionale densità basati

sul ricorso ad approssimazioni legate comunque al modello del gas elettronico omogeneo, tuttavia, ancora una volta, si deve registrare il fatto che la DFT non è stata in grado di prevedere il valore sperimentale con la precisione a cui invece ci aveva abituati per quanto riguarda molte altre osservabili di stato fondamentale. Dunque a questo punto si fa sempre più consistente l'ipotesi che l'errore sulla costante dielettrica non sia dovuto solo alla LDA, ma che vi siano ragioni di fondo molto più profonde. Sulla base di alcune idee nate recentemente nella comunità scientifica, principalmente ad opera di Gonze, Ghosez e Godby, tenteremo di offrire nel prossimo paragrafo una spiegazione della ragione di questo insuccesso.

## 6.4 Dipendenza dalla polarizzazione del funzionale energia

Una spiegazione conservativa della sovrastima della costante dielettrica potrebbe venire dal fatto che nel nostro schema, come in quello degli altri autori, non viene preso in considerazione il contributo alla polarizzazione dovuto dagli elettroni di core. Nel caso volessimo includere questo contributo sarebbe necessario un calcolo *all-electron*, in cui cioè si rinuncia all'approccio a pseudopotenziali e si considera la struttura elettronica completa dovuta sia agli elettroni di valenza che a quelli di core. Esistono tuttavia indicazioni del fatto che nel silicio il contributo dovuto al core è estremamente piccolo e non può rendere conto completamente dell'errore.

La spiegazione migliore sembrerebbe quella data da Gonze, Ghosez e Godby [Gonze, Ghosez e Godby, 1995] che hanno messo in discussione la capacità della teoria del funzionale densità di riprodurre la risposta di un sistema non metallico, infinito e periodico ad una perturbazione esterna costituita da un campo elettrico costante. Il problema è costituito dal fatto che in questo caso il teorema di Hohenberg-Kohn non si applica, poiché in presenza di un campo elettrico omogeneo (e quindi di un potenziale lineare) un sistema periodico non possiede più una soluzione di stato fondamentale: una traslazione in direzione contraria a quella del campo elettrico per un vettore arbitrario del reticolo di Bravais abbasserebbe comunque l'energia elettronica. Ricordando le ipotesi che sono alla base del teorema di Hohenberg-Kohn, possiamo renderci conto che una tale classe di potenziali esterni non rientra in quei potenziali che si comportano "ragionevolmente" bene e che ci consentono di arrivare alla dimostrazione del teorema.

Ricorrendo alla teoria delle perturbazioni e applicando una perturbazione di tipo sinusoidale (il cui vettore d'onda viene fatto tendere a zero alla fine)

$$\delta v_{\mathcal{E}}(r) = \lim_{q \rightarrow 0} \delta \mathcal{E} \frac{\sin(qr)}{q}, \quad (6.35)$$

Gonze, Ghosez e Godby arrivano a mostrare che è possibile formulare un teorema analogo a quello di Hohenberg-Kohn, dove però si arriva alla tesi che la

variazione nel potenziale e nel campo elettrico è univocamente determinata dal cambiamento nella densità  $e$  nella polarizzazione del sistema. Viene dimostrato che la dipendenza dalla polarizzazione può essere considerata come una “reminiscenza” della dipendenza ultra-nonlocale della parte a grandi lunghezze d’onda del potenziale di scambio e correlazione dalle variazioni della densità.

La teoria del funzionale densità, nel caso patologico della risposta ad un campo elettrico omogeneo, dovrebbe essere riformulata in una *Teoria del Funzionale della Densità e della Polarizzazione* (DPFT). La parte del funzionale che dipende specificatamente dalla polarizzazione diverrebbe il termine di scambio e correlazione  $E_{xc}[\rho, \mathcal{P}]$ . Questo implica l’esistenza di un nuovo “campo elettrico di scambio e correlazione”, che appare in aggiunta al campo elettrico esterno.

Questo termine non può essere riprodotto con una ordinaria teoria del funzionale densità, che sia in LDA, in GGA, o in NLDA. D’altra parte come Aulbur, Jönsson e Wilkins [Aulbur, Jönsson e Wilkins, 1996] hanno estesamente dimostrato, il termine può in via approssimata essere simulato con una struttura elettronica DFT-LDA modificata da un ampliamento correttivo costante delle gap (*Scissor Operator*). Questo sembrerebbe giustificare i buoni risultati ottenuti da Levine e Allan [75] che sostanzialmente hanno calcolato la risposta dielettrica di diversi materiali utilizzando una struttura elettronica DFT-LDA più correzioni da Scissor Operator in qualche modo accordate a correzioni GW.

Sempre Gonze, Ghosez e Godby hanno recentemente trovato che, come effetto della dipendenza del funzionale energia dalla polarizzazione, un sistema reale periodico infinito sarebbe descritto da un nucleo di scambio e correlazione che ha una forma molto diversa da quella trovata per un sistema omogeneo quale il jellium. In particolare, è stata posta in evidenza una divergenza nel limite per grandi lunghezze d’onda ( $q \rightarrow 0$ ) dell’elemento  $(0, 0)$  della matrice  $f_{xc}(q, \omega)$ . La divergenza prevista è dell’ordine  $O(1/q^2)$ . In effetti questo è in grado di spiegare completamente la sovrastima trovata. Nel limite di grandi lunghezze d’onda, le correzioni NLDA prese in esame in questo lavoro possono essere causate solo dal cosiddetto “corpo” della matrice (elementi a  $G, G'$  diversi da zero), ossia principalmente dalla diagonale o anche dagli elementi fuori diagonale attraverso gli effetti di campo locale. Nella espressione per la funzione dielettrica il nucleo di scambio e correlazione compare infatti solo attraverso prodotti con la polarizzabilità a particelle indipendenti  $\chi^{(0)}$ , e sappiamo che la “testa” e le “ali” della matrice  $\chi^{(0)}$  tendono a zero nel limite  $q \rightarrow 0$ , rispettivamente come  $O(q^2)$  e come  $O(q)$  (vedi appendice C). Sono dunque minimi i cambiamenti prodotti nel risultato dall’inclusione degli effetti di scambio e correlazione a superamento della approssimazione RPA attraverso un nucleo di scambio e correlazione modellato su quello del jellium, un nucleo cioè che nel limite per grandi lunghezze d’onda tende ad una costante. Correzioni provenienti dalle parti principali della matrice sono infatti escluse se la testa e le ali della matrice  $f_{xc}$  rimangono finite.

Allo scopo di dare una stima grosso modo indicativa della dimensione della divergenza  $O(1/q^2)$  del nucleo di scambio e correlazione di un materiale tipico quale il silicio, abbiamo modificato il nucleo di scambio e correlazione NLDA in modo da includere un termine aggiuntivo del tipo  $\alpha/q^2$ . A posteriori, si è poi cercato di trovare il valore per  $\alpha$  che riproduce il corretto valore spe-

rimentale della costante dielettrica. Il valore trovato è  $\alpha = 0.12 \pm 0.01$ . La divergenza  $0.12/q^2$  deve essere confrontata con quella che origina dall'inclusione del potenziale coulombiano  $4\pi/q^2$  che accompagna sempre il nucleo di scambio e correlazione nell'espressione per la funzione dielettrica. Come si può vedere, la divergenza da aggiungere in modo da riprodurre il corretto valore sperimentale è piccola (0.12 contro  $4\pi$ ), spiegando anche il motivo per cui l'effetto è rimasto finora mascherato.

## 6.5 Proprietà ottiche

Abbiamo visto che la funzione dielettrica macroscopica a momento trasferito nullo ( $\mathbf{q} = 0$ ) è legata alle proprietà ottiche del dielettrico. In particolare la parte reale è legata alla relazione di dispersione del vettore d'onda, mentre la parte immaginaria all'assorbimento.

La teoria del funzionale densità, nella formulazione dipendente dal tempo, è in grado di fornire delle previsioni per quantità accessibili all'esperimento direttamente o non. Gli spettri teorici per la funzione dielettrica macroscopica e per l'indice di rifrazione possono essere immediatamente confrontati con i dati sperimentali, in modo da avere una ulteriore verifica sull'approssimazione NLDA da noi considerata. E' necessario tuttavia precisare che gli spettri teorici ottenuti per via della Time-Dependent DFT utilizzando approssimazioni troppo grossolane per il nucleo di scambio e correlazione, non sono in grado di descrivere appropriatamente effetti dovuti a proprietà di stato eccitato. Tra queste rientrano soprattutto gli effetti eccitonici i quali possono essere compiutamente descritti solamente facendo ricorso a equazioni più complesse (equazione di Bethe-Salpeter) della teoria quantistica a molte particelle; mentre, per quanto riguarda la TD-DFT, utilizzando approssimazioni migliori per il nucleo di scambio e correlazione, purtroppo attualmente non disponibili. Pertanto nel confronto coi dati sperimentali va tenuto presente che la teoria con le approssimazioni da noi utilizzate non è in grado di riprodurre alcune caratteristiche degli spettri direttamente legate a proprietà che la teoria trascura. Tuttavia il nostro interesse si è rivolto soprattutto a considerare le differenze che emergono fra gli spettri teorici relativi alle diverse approssimazioni utilizzate; in particolare diretta attenzione è stata rivolta alle differenze nella forma degli spettri NLDA rispetto a quelli LDA ed RPA, in modo da evidenziare ulteriori effetti oltre quello già mostrato sulla costante dielettrica. Questo ci aiuta a capire cosa cambia nella struttura elettronica dello schema di Kohn e Sham tra LDA e NLDA, ed inoltre l'effetto dell'uso di un nucleo di scambio e correlazione non locale al posto di uno locale.

Per quanto riguarda la determinazione sperimentale di proprietà ottiche di un semiconduttore in funzione della frequenza della luce incidente, sono state sviluppate diverse tecniche nel corso degli anni. La più semplice che viene spontaneo di introdurre è la misura dell'indice di rifrazione. Si costruisce un campione di semiconduttore in forma di prisma e si misura l'angolo di minima deviazione in funzione della frequenza del raggio di luce che attraversa il prisma.

Questa tecnica è efficace solo per frequenze al di sotto della soglia determinata dalla gap nelle bande. Al di sopra di tale soglia l'assorbimento della luce da parte del materiale cresce rapidamente e il materiale diviene opaco. L'intensità della luce trasmessa decresce esponenzialmente in una lunghezza caratteristica che è dell'ordine di  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  cm in semiconduttori. Di conseguenza, per rivelare la luce trasmessa, sarebbe necessario costruire campioni molto sottili, di spessore inferiore alla lunghezza caratteristica.

Al di sopra della soglia di assorbimento, i metodi per determinare la funzione dielettrica di semiconduttori si basano su misure di riflessione. La maggiore controindicazione di queste misure è dovuta alla qualità della superficie. Al di sopra della soglia di assorbimento la profondità di penetrazione della luce nel campione può essere dell'ordine di 50 Å. Per assorbimenti così elevati la luce saggia solamente uno spessore molto sottile, e conseguentemente la riflettività è molto sensibile alla presenza di contaminanti sulla superficie, quali ossidi o inquinanti dell'aria che mediamente incidono la superficie per uno spessore di 10 Å. E' necessario pertanto da un punto di vista sperimentale avere molta cura nell'ottenere superfici pulite ed effettuare misure in ultra-alto vuoto. Per il resto, la determinazione della funzione dielettrica attraverso misure di riflettività è abbastanza diretta. Si illumina la superficie del campione sia a incidenza normale che ad incidenza obliqua. Nell'incidenza obliqua si misurano i coefficienti di riflettanza  $\mathcal{R}_s$  e  $\mathcal{R}_p$  relativi a luce incidente polarizzata s (polarizzazione perpendicolare al piano di incidenza) e polarizzata p (polarizzazione parallela). I coefficienti di riflettanza sono legati all'indice di rifrazione complesso  $\tilde{n}$  e all'angolo di incidenza  $\phi$  dalle formule di Fresnel

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_s &= |r_s|^2 = \left| \frac{\cos \phi - (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}}{\cos \phi + (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}} \right|^2, \\ \mathcal{R}_p &= |r_p|^2 = \left| \frac{\tilde{n}^2 \cos \phi - (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}}{\tilde{n}^2 \cos \phi + (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}} \right|^2,\end{aligned}$$

dove  $r_s$  e  $r_p$  sono le riflettività complesse per luce polarizzata s e p. L'indice di rifrazione complessa può essere determinato misurando sia  $\mathcal{R}_s$  che  $\mathcal{R}_p$  ad angolo fissato.

Nell'ultima decade si è affermata infine come tecnica molto popolare l'*ellissometria*. Il suo nome deriva dal fatto che se la luce incidente ad angolo  $\phi$  ha entrambe le componenti di polarizzazione s e p, la luce riflessa è polarizzata ellitticamente. Il rapporto  $\sigma$  fra le riflettività complesse,  $\sigma = r_p/r_s$ , può essere determinato misurando l'orientazione e il rapporto tra gli assi dell'ellisse di polarizzazione relativo alla luce riflessa. Infine la funzione dielettrica può essere determinata da  $\phi$  e  $\sigma$  usando l'espressione

$$\varepsilon = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left( \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right)^2.$$

Senza nessuna pretesa di discutere nel dettaglio la complessa problematica sperimentale relativa a questo genere di misure di alta precisione, è necessario però

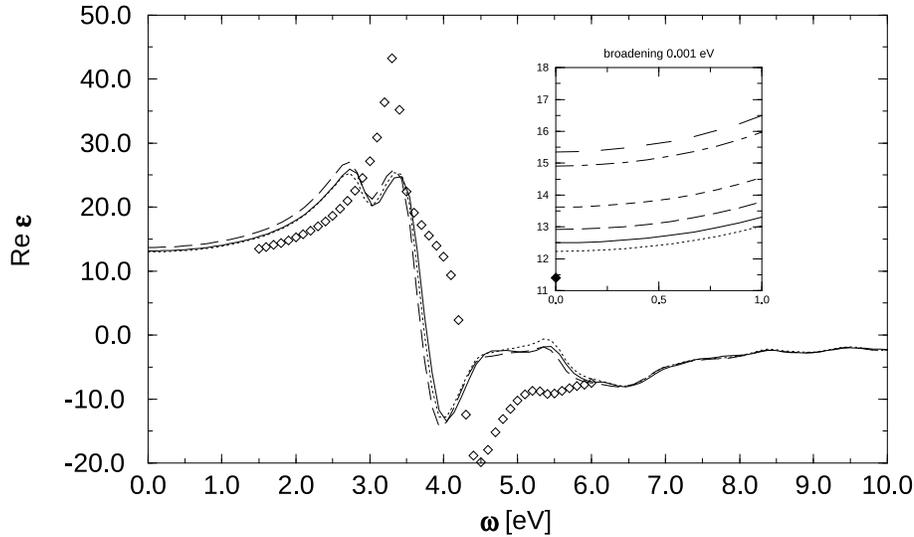


Figura 6.1: Parte reale della funzione dielettrica macroscopica. Simboli romboidali: punti sperimentali ottenuti da Aspnes e Studna [80]; linea a punti: spettro teorico RPA; linea a tratti lunghi: LDA; linea continua: NLDA; linea a tratti corti: RPA trascurando i campi locali; linea a tratti molto lunghi: LDA trascurando i campi locali; linea a tratti e punti: NLDA trascurando i campi locali; le curve teoriche sono state calcolate utilizzando 10 punti  $k$  nella zona di Brillouin irriducibile, 169 onde piane, 70 bande e sovrapponendo un broadening di 0.25 eV. Il riquadro mostra dati ottenuti con 60 punti  $k$  e un broadening trascurabile.

d'altra parte precisare che altre tecniche sperimentali che negli ultimi tempi si stanno affermando quali la misura della riflettività  $\mathcal{R}$  ad incidenza normale che in principio si avvantaggiano di miglioramenti dovuti a rivelatori migliori e più intensa oltre che di più ampio spettro luce di sincrotrone, sono però più carenti da altri punti di vista. In realtà con la tecnica della misura della riflettività ad incidenza normale, per determinare la parte complessa dell'indice di rifrazione e quindi la completa funzione dielettrica complessa, sarebbe necessario misurare oltre a  $\mathcal{R}$  anche l'assorbimento  $\alpha$ . Di fatto si misura solo  $\mathcal{R}$  e si ricava  $\alpha$  attraverso la relazione di Kramers-Kronig. Questa procedura non è a priori corretta perché per applicare la relazione di Kramers-Kronig ad una funzione bisogna in teoria conoscere la funzione su tutto l'asse reale delle frequenze, cosa ovviamente impossibile a realizzarsi sperimentalmente. Eventuali approssimazioni di alte e basse frequenze introducono distorsioni più o meno gravi. Per un confronto corretto con gli spettri sperimentali è necessario perciò in tal caso conoscere quali sono le grandezze misurate direttamente e quali quelle desunte attraverso la relazione di Kramers-Kronig.

Nella figura 6.1 è mostrata la parte reale della funzione dielettrica macroscopica nel limite  $q \rightarrow 0$  per il caso delle approssimazioni RPA, LDA e NLDA,

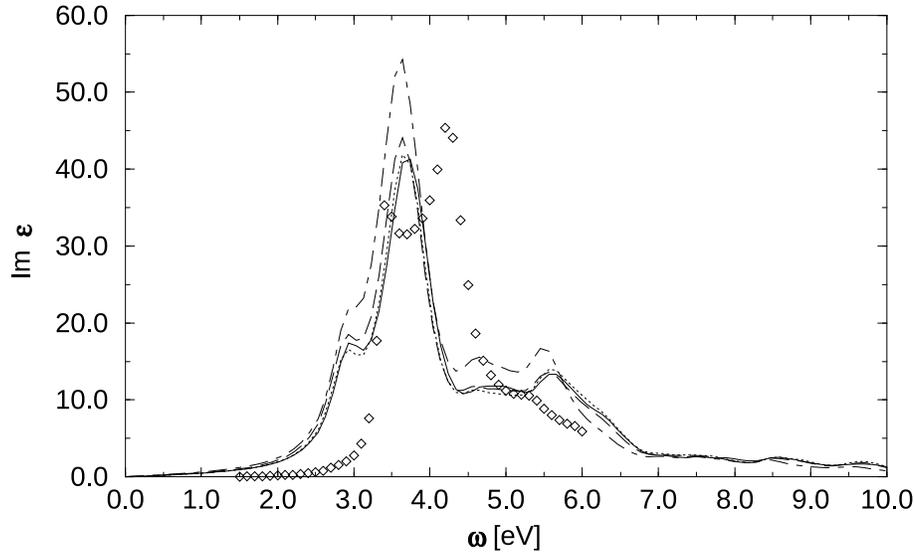


Figura 6.2: Parte immaginaria della funzione dielettrica macroscopica. Simboli romboidali: punti sperimentali ottenuti da Aspnes e Studna [80]; linea a punti: RPA; linea a tratti: LDA; linea continua: NLDA; linea a tratti e punti: NLDA trascurando i campi locali; le curve teoriche sono state calcolate utilizzando 10 punti  $k$  nella zona di Brillouin irriducibile, 169 onde piane, 70 bande e sovrapponendo un broadening di 0.25 eV.

considerando e non l'effetto dei campi locali. Nel riquadro è mostrato l'andamento a frequenze basse, ossia il range di interesse per la costante dielettrica. Si può vedere come sia determinante l'inclusione degli effetti di campo locale. Gli effetti di scambio e correlazione sono d'altra parte marginali, ossia non modificano considerevolmente la forma degli spettri oltre le piccole correzioni già evidenziate nel caso della costante dielettrica.

Conclusioni simili possono essere tratte osservando lo spettro relativo alla parte immaginaria della funzione dielettrica macroscopica legata a gli spettri di assorbimento della radiazione elettromagnetica (figura 6.2). Osserviamo inoltre come gli spettri teorici non siano in grado di riprodurre correttamente lo spettro sperimentale per due ragioni fondamentali: la struttura teorica DFT soffre del problema della gap, ossia fornisce sottostime della gap dei semiconduttori (che può essere considerata una proprietà di stato eccitato) conducendo ad uno shift dell'intero spettro verso le frequenze più basse; i picchi a frequenze più basse, dove assumono rilevanza gli stati eccitonici (livelli discreti localizzati all'interno della gap dei semiconduttori), sono sostanzialmente sottostimati.

Riportiamo inoltre nelle figure 6.3 e 6.4 gli spettri relativi all'indice di rifrazione nella sua parte reale e immaginaria dove valgono analoghe considerazioni.

Allo scopo di vedere l'effetto di un nucleo di scambio e correlazione modificato in modo tale da prendere in considerazione effetti di scambio e correlazione

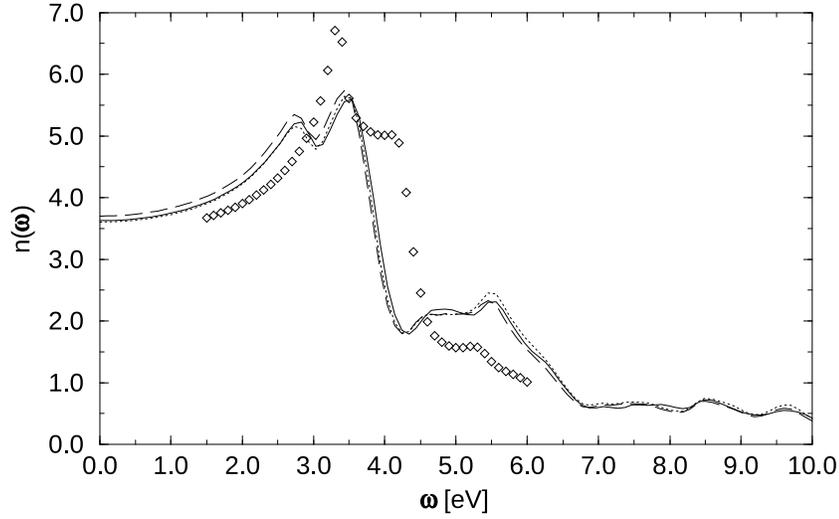


Figura 6.3: Parte reale dell'indice di rifrazione  $n$ . Simboli romboidali: dati sperimentali di Aspnes e Studna [80]; linea a punti: RPA; linea a tratti: LDA; linea continua: NLDA; le curve teoriche sono state calcolate utilizzando 10 punti  $k$  nella IBZ, 169 onde piane, 70 bande e con un broadening di 0.25 eV.

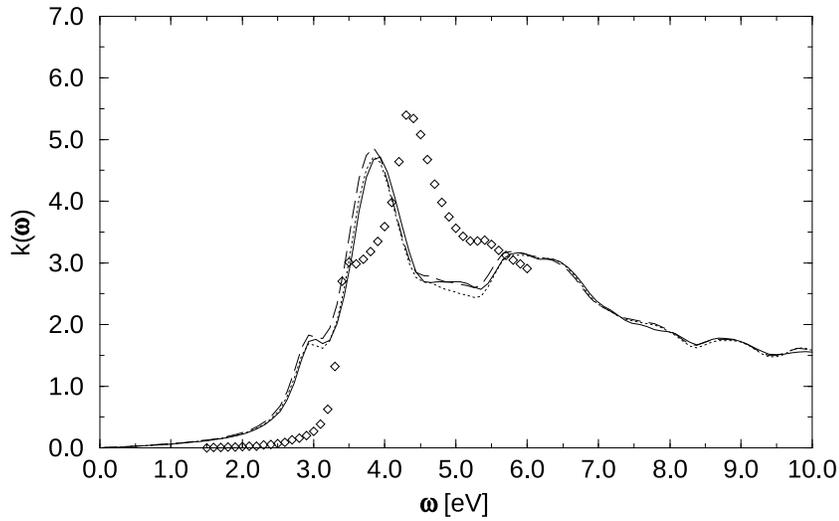


Figura 6.4: Parte immaginaria dell'indice di rifrazione  $k$ . Simboli romboidali: dati sperimentali di Aspnes e Studna [80]; linea a punti: RPA; linea a tratti: LDA; linea continua: NLDA; le curve teoriche sono state calcolate utilizzando 10 punti  $k$  nella IBZ, 169 onde piane, 70 bande e con un broadening di 0.25 eV.

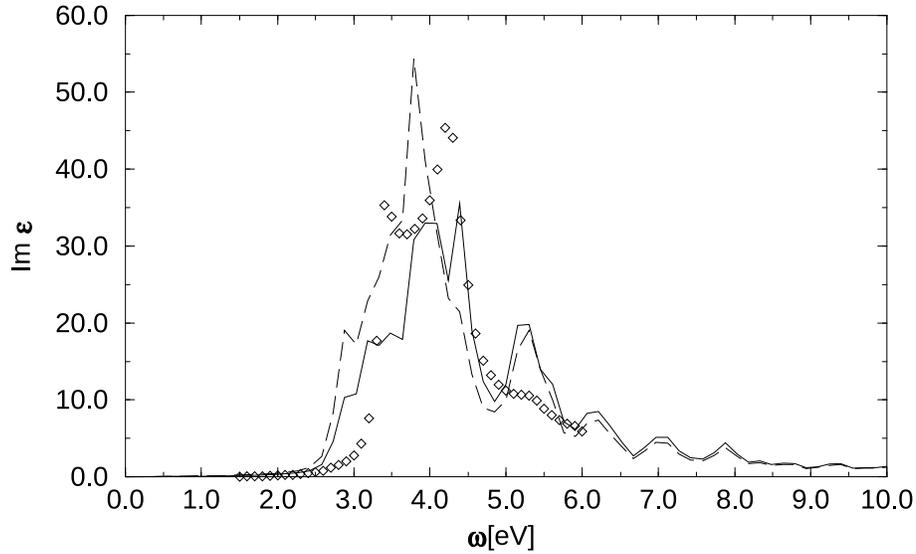


Figura 6.5: Parte immaginaria della funzione dielettrica macroscopica. Simboli romboidali: punti sperimentali ottenuti da Aspnes e Studna [80]; linea a tratti: usando il nucleo di scambio e correlazione LDA; linea continua: usando il nucleo di scambio e correlazione NLDA modificato in modo da includere una divergenza  $\alpha/q^2$  con  $\alpha = 0.12$ ; le curve teoriche sono state calcolate utilizzando 60 punti  $k$  nella zona di Brillouin irriducibile, 169 onde piane, 70 bande e sovrappoendo un broadening di 0.1 eV.

oltre approssimazioni non-locali basate pur sempre su espressioni desunte dal gas elettronico omogeneo, si è tentato di includere nel nucleo di scambio e correlazione la divergenza  $\alpha/q^2$  che è prevista teoricamente per sistemi periodici non-metallici. Il valore per  $\alpha$  che è stato utilizzato è quello che abbiamo già trovato in modo da riprodurre correttamente il valore della costante dielettrica sperimentale. Ci si aspetta che l'inclusione di una tale divergenza riproduca a grandi linee lo shift dei picchi dovuto a correzioni da quasiparticella. Secondo Gonze, Ghosez e Godby l'entità della divergenza è legata alla sottostima della gap di cui soffre la DFT in approssimazione di densità locale, per questo motivo il valore di  $\alpha$  deve essere legato alla correzione della gap che viene fornita dalla teoria GW. In figura 6.5 è riportato il risultato ottenuto. In parte si intravede uno shift da quasiparticella del picco principale che diminuisce di intensità e va a posizionarsi addirittura oltre il picco sperimentale (tuttavia questo dovrebbe essere paragonabile all'effetto di correzioni GW; successive correzioni eccitoniche dovrebbero riportare il picco alla corretta posizione e alla corretta intensità). Il risultato comunque non è ancora soddisfacente per quanto riguarda le parti a più bassa frequenza dello spettro che non si confrontano neanche con le correzioni GW. Segno questo che l'approssimazione per il nucleo di scambio e correlazione dinamico non è ancora soddisfacente.

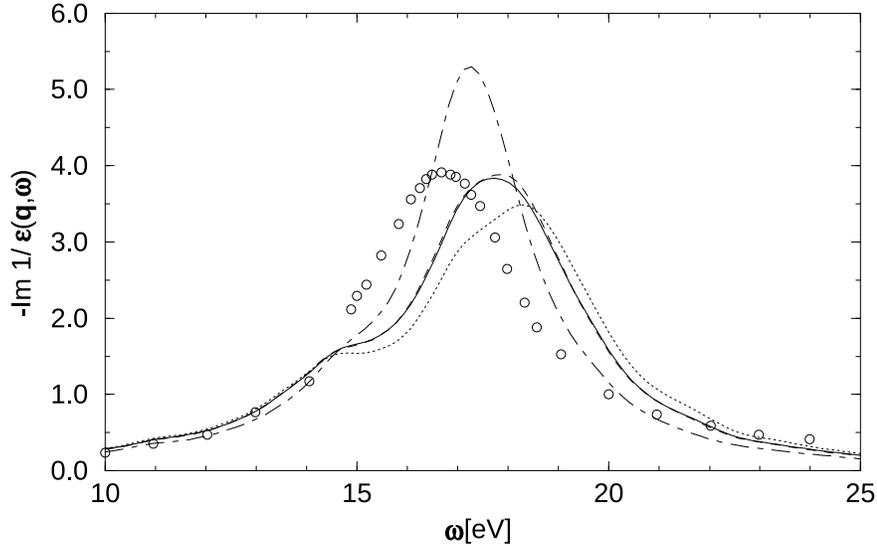


Figura 6.6: Spettro EELS, parte immaginaria cambiata di segno di  $\varepsilon^{-1}$ . Cerchi: spettro sperimentale EELS di Stiebling [83]; linea a punti: spettro teorico RPA; linea a tratti piccoli: LDA; linea continua: NLDA; tratti e linee: RPA trascurando i campi locali. Gli spettri teorici sono calcolati a  $\mathbf{q} = (0, 0.047, 0.047)2\pi/a$ , cioè esattamente al valore dichiarato per l'esperimento; è stato sovrapposto un broadening di 0.75 eV.

## 6.6 La funzione di *energy loss*

La spettroscopia EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) studia l'interazione di un fascio di elettroni con la materia allo scopo di avere informazioni sulle eccitazioni elementari del campione sotto analisi. Nella spettroscopia EELS in geometria di trasmissione il fascio di elettroni attraversa il campione e viene rivelato dalla parte opposta. In trasmissione predomina lo *scattering di volume*, al contrario dell'EELS in geometria di riflessione dove invece si hanno informazioni sulle eccitazioni di superficie.

In geometria di trasmissione, il rivelatore può essere posizionato ad angolo 0 rispetto al fascio entrante (si studia in questo caso la perdita energetica a momento trasferito  $q$  nullo), oppure ad un angolo qualsiasi. In entrambi i casi si misura l'intensità degli elettroni rivelati rispetto all'energia o alla perdita di energia che essi hanno subito nell'attraversare il campione. Si può vedere che la sezione d'urto differenziale per un processo di scattering ad elettrone uscente nell'angolo solido  $d\Omega$  e nell'intervallo di energia  $d\omega$  è

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{q^2}{4\pi} \text{Im}(-\varepsilon_M^{-1}(q, \omega)), \quad (6.36)$$

dove  $q$  è il momento trasferito, la differenza fra il momento iniziale dell'elettrone

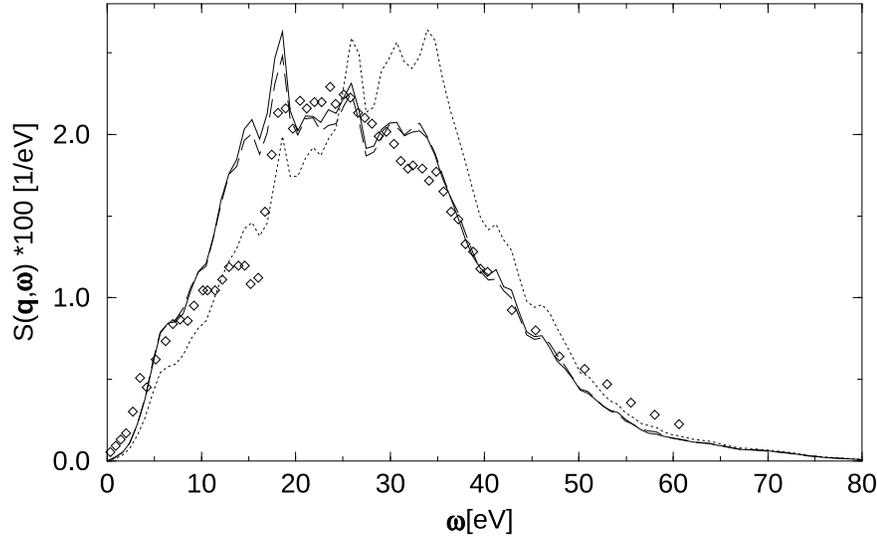


Figura 6.7: Fattore di struttura dinamico  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Simboli romboidali: spettro sperimentale di scattering anelastico a raggi X (IXSS) di Sturm, Schülke and Schmitz [84]; punti: RPA; tratti: LDA; linea continua: NLDA. Sia i dati sperimentali che quelli teorici sono presi a  $q = 1.25$  a.u. nella direzione [111]; per gli spettri teorici sono stati usati 28 punti  $k$  nella zona di Brillouin irriducibile ed un broadening di 0.5 eV.

e il momento finale.

La sezione d'urto è dunque proporzionale all'inverso della funzione dielettrica macroscopica del materiale, e in particolare alla parte immaginaria cambiata di segno  $-\text{Im} \varepsilon_M^{-1}$ , denominata *Loss Function*, sulla quale dunque possiamo avere informazioni sperimentali. I massimi della Loss Function corrispondono ai minimi del suo denominatore; scrivendo la Loss Function  $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$  si vede che i massimi corrispondono ai punti in cui  $\varepsilon_1 = 0$  se  $\varepsilon_2$  non è troppo grande. Le frequenze alle quali la parte reale della funzione dielettrica si annulla sono le frequenze di plasma in corrispondenza delle quali si ha un modo di oscillazione autosostenuto del sistema senza la necessità di un campo esterno. La corrispondente struttura nello spettro è detta plasmone.

Abbiamo calcolato il valore della Loss Function per il silicio nelle tre approssimazioni RPA, LDA e NLDA, e confrontato i risultati teorici con le misure sperimentali a  $q$  fissato. Differenze fra il caso RPA e il caso in cui abbiamo incluso effetti di scambio e correlazione cominciano ad apparire negli spettri di Energy Loss già a  $q$  leggermente differenti da 0 (figura 6.6). Dalla figura è evidente che gli spettri con effetti di scambio e correlazione inclusi si accordano meglio con i dati sperimentali. Sono comunque sempre minime, invece, le differenze fra gli spettri LDA e NLDA. Questo è dovuto al fatto che il nucleo di scambio e correlazione NLDA nel limite per  $q \rightarrow 0$  tende esattamente al valore

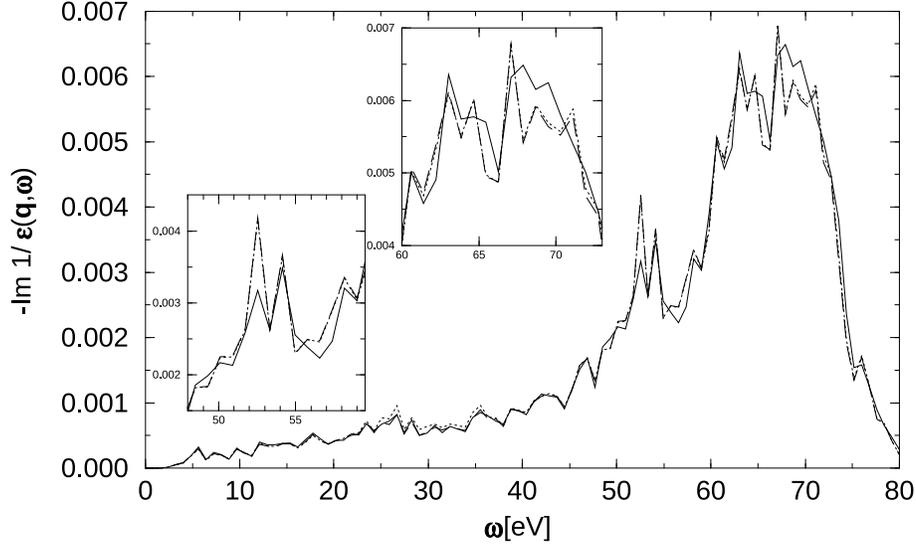


Figura 6.8: Parte immaginaria della  $\varepsilon^{-1}$ . Punti: RPA; tratti: LDA; linea continua: NLDA.  $q$  vale 3.40 a.u. lungo la direzione [111]; sono stati usati 28 punti  $k$  nella IBZ ed un broadening di 0.1 eV.

costante del nucleo LDA. Interessante anche notare come gli effetti di campo locale sono rilevanti, oltre che nel ridurre l'ampiezza del picco plasmonico, anche nell'operare degli spostamenti.

Niente di nuovo appare anche nel caso  $q \simeq k_F$  (figura 6.7), dove abbiamo preso in considerazione il fattore di struttura dinamico legato alla matrice dielettrica inversa attraverso la relazione

$$S(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega) = -\frac{\mathbf{q} + \mathbf{G}}{4\pi^2} \text{Im} \varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega), \quad (6.37)$$

e misurato con esperimenti di scattering anelastico a raggi X (IXSS) eseguiti utilizzando come sorgente la luce di sincrotrone [84]. L'espressione per il nucleo di scambio e correlazione che abbiamo utilizzato assume valori abbastanza vicini al valore costante del nucleo LDA anche a  $q \simeq k_F$ .

Finalmente a  $q \simeq 3k_F$  (figura 6.8) alcune differenze fra spettro LDA e NLDA cominciano ad apparire. La situazione è ora rovesciata: lo spettro LDA tende a coincidere con lo spettro RPA, mentre lo spettro NLDA mostra leggere differenze. Comunque a questi alti momenti trasferiti non sono disponibili dati sperimentali, poiché anche le più luminose sorgenti di luce di sincrotrone non sono in grado di assicurare un segnale sufficientemente elevato.

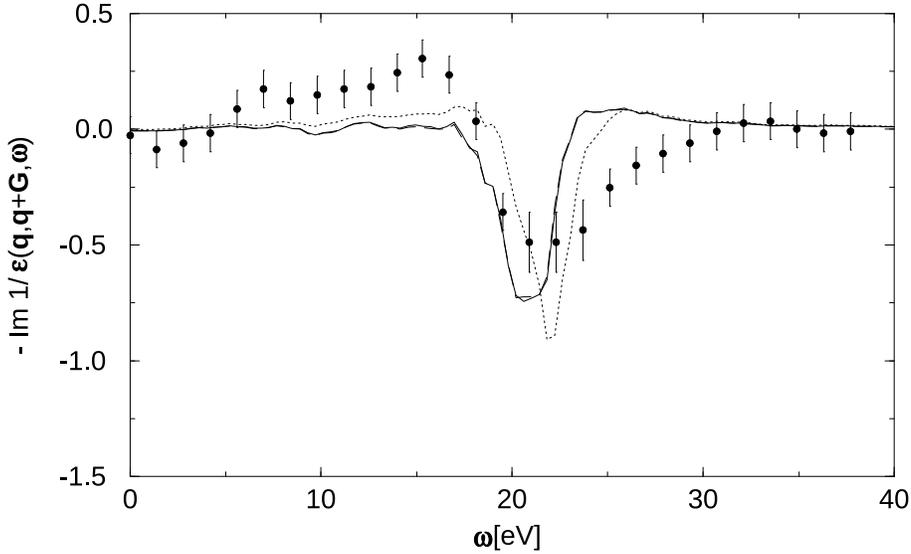


Figura 6.9: Elemento non diagonale della matrice di risposta,  $-\text{Im } \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)$ . Punti con barre di errore: spettri di scattering anelastico coerente a raggi X (CIXS) di Schülke and Kaprolat [85]; punti: RPA; tratti: LDA; linea continua: NLDA. I dati teorici sono stati calcolati a  $\mathbf{q} = (0.83, 0.33, 0.33)2\pi/a$  e  $\mathbf{G} = (-1, -1, -1)2\pi/a$ , cioè ad un valore assai vicino a quello dichiarato per i dati sperimentali; per gli spettri teorici sono stati usati 28 punti  $k$  nella IBZ ed un broadening di 0.25 eV.

## 6.7 Risposta non diagonale: campi locali

Recentemente misure di risposta *non diagonale*, nelle quali cioè si hanno informazioni dirette sugli elementi non diagonali della matrice dielettrica, si sono rese disponibili attraverso la tecnica di spettroscopia a scattering anelastico coerente (CIXS) [85]. L'importanza di questa tecnica sperimentale è evidente nella sua capacità di fornire una misura diretta dei termini della risposta dielettrica legati ai campi locali.

In figura 6.9 sono mostrati gli spettri teorici relativi ad un elemento particolare della matrice dielettrica e i dati sperimentali misurati circa in corrispondenza dello stesso momento trasferito  $q$ . Nelle nostre ipotesi di partenza ritenevamo che consistenti differenze dovessero apparire nella parte non diagonale della matrice dielettrica, dovute al fatto che la non località del nucleo NLDA è risentita soprattutto in questa parte. I risultati mostrano di nuovo che le differenze fra spettri LDA e NLDA sono piccole; anche in questo caso il momento trasferito  $q$  non è abbastanza grande da rendere sensibilmente differenti i due nuclei di scambio e correlazione.



# Conclusioni

Il risultato centrale di questa tesi è il calcolo della funzione dielettrica del silicio in uno schema in cui vengono presi in considerazione, consistentemente e in tutti i passaggi fondamentali, effetti non locali nello scambio e nella correlazione a superamento della approssimazione LDA. La correzione al risultato LDA per la costante dielettrica (da 12.9 a 12.5) non è in grado di spiegare completamente il valore sperimentale (11.4), ma deve essere considerata come la migliore attualmente disponibile grazie a calcoli teorici che si avvalgono di approssimazioni per lo scambio e correlazione basate su espressioni desunte dal modello del gas elettronico omogeneo. Rispetto alla correzione ottenuta grazie all'altro schema non locale più popolare, quello delle GGA, la correzione dello schema NLDA è più considerevole, soprattutto alla luce degli evidenti peggioramenti cui lo schema delle GGA va incontro relativamente ad altri parametri fondamentali della elaborazione quali la costante reticolare. La discrepanza residua rispetto al valore sperimentale è dovuta al fatto che approssimazioni del nucleo di scambio e correlazione basate su espressioni desunte dal modello del gas elettronico omogeneo, necessariamente non hanno il corretto andamento a grande distanza, ovvero trascurano la divergenza  $O(1/q^2)$  in spazio trasposto nel limite per  $q \rightarrow 0$ . Tale divergenza è presente in tutti i sistemi periodici e non metallici ed è direttamente collegata ad una dipendenza ultra non-locale dello scambio e correlazione dalla densità elettronica alla superficie, o equivalentemente, dalla polarizzazione macroscopica.

Effetti di scambio e correlazione non locali sugli spettri ottici e di energy loss sono d'altra parte molto piccoli, e cominciano a diventare rilevanti solo per valori del momento trasferito molto grandi ( $q > k_F$ ), ben al di sopra delle possibilità sperimentali. Per quanto riguarda invece l'inclusione di effetti di scambio e correlazione oltre l'approssimazione in cui questi vengono completamente trascurati (RPA), o l'inclusione di effetti di campo locale, questo lavoro conferma la loro rilevanza e l'importanza di una loro corretta considerazione, così come già trovato in precedenti lavori di altri autori.

Possibili sviluppi futuri delle linee esposte in questa tesi, a mio parere, riguardano l'abbandono di espressioni per lo scambio e la correlazione basate sul modello del gas elettronico omogeneo. Una parametrizzazione anche grossolana dell'esatto nucleo di scambio e correlazione di sistemi reali ma che tenga conto delle sue caratteristiche salienti, potrebbe rendere la teoria TD-DFT in grado di porsi, in generale relativamente al calcolo delle proprietà dielettriche,

come alternativa efficace alla teoria di campo quantistica a molte particelle, non soltanto avvantaggiandosi dell'inclusione esatta degli effetti di scambio e correlazione, ma anche con l'inclusione degli effetti eccitonici che attualmente sembrano relegati fuori del dominio di una teoria del funzionale densità.

# Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno innanzitutto ai miei relatori, Rodolfo Del Sole e Giovanni Onida, per tutto il tempo che hanno dedicato al completamento della mia formazione culturale e per l'indirizzamento del mio lavoro di tesi.

Un ringraziamento particolare a Lucia Reining, sempre prodiga di aiuti, suggerimenti e critiche che hanno contribuito notevolmente a migliorare la qualità del lavoro.

A Maurizia Palumbo e a Massimiliano Corradini per le utili discussioni che hanno aiutato la comprensione di argomenti peraltro molto delicati nel campo dove si è svolto il mio lavoro.

Ringrazio inoltre Rex Godby, dal quale ho ricevuto chiare spiegazioni sulle tesi centrali e sugli sviluppi della Teoria del Funzionale della Densità e della Polarizzazione, nonché indicazioni su come interpretare questo lavoro alla luce delle idee della nuova teoria.

Un ringraziamento anche a Stefano Olivieri, che ha avuto il merito di *ri-sciacquare nelle acque dell'Arno* il presente manoscritto.

Infine i miei ringraziamenti vanno a Liù Catena, Francesco Russo e Desy Catena, dai quali nel corso dei tre anni del dottorato ho ricevuto consigli e aiuto.



# Appendice A

## Definizioni generali

### A.1 Matrici densità, funzioni di Green

L'hamiltoniana più generale che considereremo sarà

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{\alpha} \int dr \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) \left( -\frac{1}{2} \partial_r^2 \right) \hat{\psi}_{\alpha}(r) + \sum_{\alpha, \beta} \int dr \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) v_{\alpha\beta}(r) \hat{\psi}_{\beta}(r) + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int dr dr' \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(r) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(r') w(r, r') \hat{\psi}_{\beta}(r') \hat{\psi}_{\alpha}(r).\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

$\hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}$  e  $\hat{\psi}_{\alpha}$  sono operatori di creazione e distruzione fermionici ( $\alpha$  è l'indice di spin), che soddisfano le relazioni di anticommutazione canoniche.  $w(r, r')$  denota l'interazione particella-particella che nel nostro caso è l'interazione coulombiana

$$w(r, r') = \frac{1}{|r - r'|}.\quad (\text{A.2})$$

$v_{\alpha\beta}(r)$  rappresenta il potenziale esterno che se è indipendente dallo spin ha la forma

$$v_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha\beta} v(r).\quad (\text{A.3})$$

Possiamo definire la matrice densità di stato fondamentale come

$$\begin{aligned}\gamma_{\alpha\beta}(r, r') &= \langle \Psi | \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(r') \hat{\psi}_{\alpha}(r) | \Psi \rangle \\ &= N \int dx_2 \dots dx_N \Psi^*(r' \beta, x_2, \dots, x_N) \Psi(r \alpha, x_2, \dots, x_N).\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

La sua diagonale rappresenta la densità a spin  $\alpha$

$$\rho_{\alpha}(r) = \gamma_{\alpha\alpha}(r, r),\quad (\text{A.5})$$

mentre la densità di stato fondamentale è data da

$$\rho(r) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(r).\quad (\text{A.6})$$

La matrice densità a due particelle è definita

$$\begin{aligned}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}(r_1, r_2; r'_1, r'_2) &= \langle \Psi | \hat{\psi}_\gamma^\dagger(r'_1) \hat{\psi}_\delta^\dagger(r'_2) \hat{\psi}_\beta(r_2) \hat{\psi}_\alpha(r_1) | \Psi \rangle \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int dx_3 \dots dx_N \Psi^*(r'_1\gamma, r'_2\delta, x_3, \dots, x_N) \cdot \\ &\quad \cdot \Psi(r_1\alpha, r_2\beta, x_3, \dots, x_N).\end{aligned}\quad (\text{A.7})$$

Nella definizione delle matrici densità non è determinante la rappresentazione quantistica (di Schrödinger o di Heisenberg) utilizzata poiché il fattore di fase a differenza fra le due non contribuisce ai valori di aspettazione.

Nella definizione delle funzioni di Green deve essere d'altra parte utilizzata la rappresentazione di Heisenberg. La funzione di Green ad una particella è definita come il valore di aspettazione sullo stato fondamentale del prodotto tempo-ordinato di operatori di campo fermionici,

$$G_{\alpha\beta}(rt, r't') = -i \langle \Psi | T \{ \hat{\psi}_\alpha(rt) \hat{\psi}_\beta^\dagger(r't') \} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.8})$$

mentre la definizione della funzione di Green a due particelle è

$$\begin{aligned}G_{\alpha\beta\gamma\delta}(r_1t_1, r_2t_2; r'_1t'_1, r'_2t'_2) &= \\ &= (-i)^2 \langle \Psi | T \{ \hat{\psi}_\alpha(r_1t_1) \hat{\psi}_\beta(r_2t_2) \hat{\psi}_\gamma^\dagger(r'_1t'_1) \hat{\psi}_\delta^\dagger(r'_2t'_2) \} | \Psi \rangle.\end{aligned}\quad (\text{A.9})$$

La connessione con le matrici densità è attraverso l'eguaglianza

$$\gamma_{\alpha\beta}(r, r') = \lim_{t' \rightarrow t^+} -i G_{\alpha\beta}(rt, r't'). \quad (\text{A.10})$$

## A.2 Funzioni di correlazione

Definendo l'operatore di densità (in notazione di Heisenberg)

$$\hat{\rho}_\alpha(rt) = \hat{\psi}_\alpha^\dagger(rt) \hat{\psi}_\alpha(rt), \quad (\text{A.11})$$

possiamo introdurre una funzione di correlazione tempo-ordinata (direttamente accessibile in un approccio diagrammatico)

$$D'_{\alpha\beta}(rt, r't') = -i \langle \Psi | T \{ \hat{\rho}_\alpha(rt) \hat{\rho}_\beta(r't') \} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.12})$$

una funzione di correlazione ritardata (che compare nella teoria della risposta lineare)

$$\chi'_{\alpha\beta}(rt, r't') = -i \langle \Psi | [\hat{\rho}_\alpha(rt), \hat{\rho}_\beta(r't')] | \Psi \rangle \theta(t - t'), \quad (\text{A.13})$$

e una funzione di correlazione diretta (direttamente legata al fattore di struttura misurato in esperimenti di scattering)

$$S'_{\alpha\beta}(rt, r't') = \langle \Psi | \hat{\rho}_\alpha(rt) \hat{\rho}_\beta(r't') | \Psi \rangle. \quad (\text{A.14})$$

Molto più diffusamente le funzioni di correlazione sono definite in termini dell'operatore di deviazione dalla densità media

$$\hat{\tilde{\rho}}_\alpha(rt) = \hat{\rho}_\alpha(rt) - \rho_\alpha(r), \quad (\text{A.15})$$

dove  $\rho_\alpha(r)$  è il valore di aspettazione dell'operatore di densità sullo stato fondamentale (indipendente dal tempo). Denoteremo queste quantità

$$D_{\alpha\beta}(rt, r't') = -i\langle\Psi|T\{\hat{\rho}_\alpha(rt)\hat{\rho}_\beta(r't')\}|\Psi\rangle \quad (\text{A.16})$$

$$\chi_{\alpha\beta}(rt, r't') = -i\theta(t-t')\langle\Psi|[\hat{\rho}_\alpha(rt), \hat{\rho}_\beta(r't')]| \Psi\rangle \quad (\text{A.17})$$

$$S_{\alpha\beta}(rt, r't') = \langle\Psi|\hat{\rho}_\alpha(rt)\hat{\rho}_\beta(r't')|\Psi\rangle. \quad (\text{A.18})$$

Rispetto alle quantità “primate” introdotte precedentemente, queste ultime tendono a zero per  $|t-t'| \rightarrow \infty$ ; ciò assicura l'esistenza della trasformata di Fourier rispetto a  $(t-t')$ . E' facile dimostrare che tali quantità sono legate dalle relazioni

$$D_{\alpha\beta}(rt, r't') = D'_{\alpha\beta}(rt, r't') - \rho_\alpha(r)\rho_\beta(r') \quad (\text{A.19})$$

$$\chi_{\alpha\beta}(rt, r't') = \chi'_{\alpha\beta}(rt, r't') \quad (\text{A.20})$$

$$S_{\alpha\beta}(rt, r't') = S'_{\alpha\beta}(rt, r't') - \rho_\alpha(r)\rho_\beta(r'). \quad (\text{A.21})$$

Infine possiamo definire la *funzione di correlazione di coppia*

$$g_{\alpha\beta}(r, r') = \frac{\langle\Psi|\hat{\rho}_\alpha(r)\hat{\rho}_\beta(r')|\Psi\rangle}{\rho_\alpha(r)\rho_\beta(r')} - \frac{\delta_{\alpha\beta}\delta(r-r')}{\rho_\alpha(r)}, \quad (\text{A.22})$$

o equivalentemente in termini degli operatori di deviazione dalla densità media

$$g_{\alpha\beta}(r, r') = 1 + \frac{\langle\Psi|\hat{\rho}_\alpha(r)\hat{\rho}_\beta(r')|\Psi\rangle}{\rho_\alpha(r)\rho_\beta(r')} - \frac{\delta_{\alpha\beta}\delta(r-r')}{\rho_\alpha(r)}, \quad (\text{A.23})$$

la quale rappresenta fisicamente una particella in  $r$  con spin  $\alpha$  essendo certo che c'è una particella in  $r'$  con spin  $\beta$ .

Dalla definizione può essere facilmente dimostrato che la funzione di correlazione di coppia è definita positiva

$$g_{\alpha\beta}(r, r') \geq 0, \quad (\text{A.24})$$

è simmetrica

$$g_{\alpha\beta}(r, r') = g_{\beta\alpha}(r', r), \quad (\text{A.25})$$

per il principio di Pauli soddisfa il requisito

$$g_{\alpha\alpha}(r, r) = 0, \quad (\text{A.26})$$

e soddisfa le regole di somma

$$\int dr' \rho_\beta(r')[g_{\alpha\beta}(r, r') - 1] = -\delta_{\alpha\beta} \quad (\text{A.27})$$

$$\int dr' \rho_\alpha(r)[g_{\alpha\beta}(r, r') - 1] = -\delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{A.28})$$



# Appendice B

## Il silicio in breve

### B.1 La struttura del silicio

In questa appendice forniremo un sunto riguardante la struttura cristallografica del silicio, la prima zona di Brillouin e la sua struttura a bande.

Il silicio cristallizza nella struttura del diamante ossia la struttura di un reticolo di Bravais cubico a facce centrate (fcc) in cui l'unità base ripetuta è costituita da due atomi di silicio. La cella convenzionale di un fcc è un cubo di lato  $a$  in cui i siti ripetuti in struttura periodica sono gli otto vertici più i sei punti al centro di ogni faccia. Ogni sito del reticolo di Bravais fcc è occupato da un atomo della base, mentre l'altro atomo è dislocato ad una distanza  $a/4$  dal primo lungo la direzione della diagonale del cubo. In questa struttura ogni atomo ha quattro primi vicini (distanti  $a/4$ ) caratteristicamente disposti in una struttura tetraedrica.

Il reticolo reciproco di un fcc è un reticolo di Bravais cubico centrato (bcc). La cella convenzionale di un bcc è un cubo in cui i siti ripetuti sono gli otto vertici più il centro del cubo. La prima zona di Brillouin del silicio è perciò la cella primitiva di un bcc. Il punto centrale della cella è chiamato punto  $\Gamma$ . La cella primitiva ha otto facce esagonali e sei quadrate. Il punto centrale delle facce quadrate è indicato come  $X$  mentre quello centrale delle facce esagonali è detto punto  $L$ . Il punto al centro dei lati delle facce quadrate è detto  $K$ . Le coordinate di questi punti in termini dei tre vettori della base  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  sono

$$\begin{aligned}\Gamma &= (0, 0, 0) \\ X &= (0, 0.5, 0.5) \\ L &= (0.5, 0.5, 0.5).\end{aligned}$$

Ogni vettore del reticolo reciproco  $\mathbf{G}$  può essere espresso come combinazione lineare  $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$ , con  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  interi.

La struttura a bande  $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$  del silicio è usualmente rappresentata almeno per  $\mathbf{k}$  in due direzioni: la direzione  $\Delta$  che è la direzione congiungente  $\Gamma$  a  $X$ ,  $\mathbf{k}_\Delta = [0, t, t]$ , e la direzione  $\Lambda$ , congiungente i punti  $\Gamma$  e  $L$ ,  $\mathbf{k}_\Lambda = [t, t, t]$ .

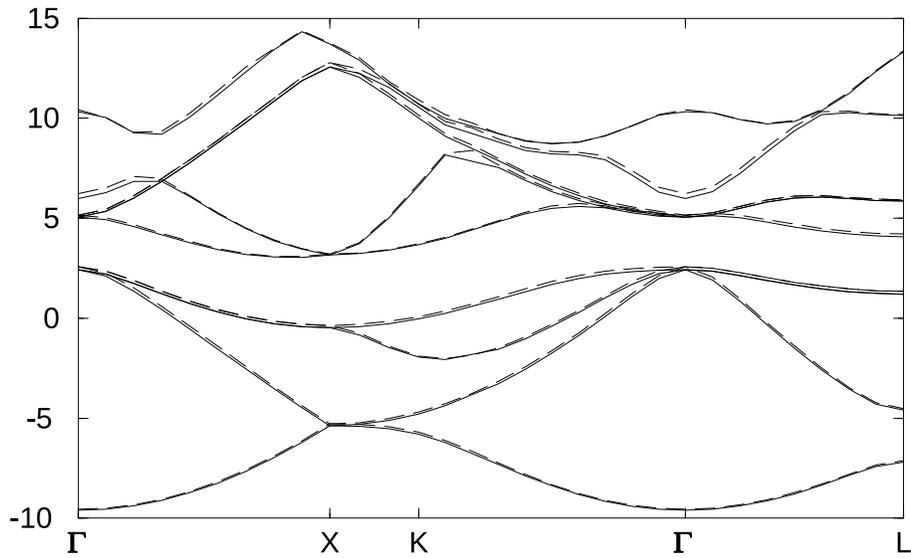


Figura B.1: Plot a bande del silicio bulk, in ascissa il vettore d'onda ed in ordinata l'energia in eV; linea a tratti: LDA; linea continua: NLDA. Il risultato si riferisce ad una elaborazione ottenuta utilizzando 10 punti k speciali nella zona irriducibile di Brillouin, un cut-off di 15 Rydberg, pseudopotenziali numerici di Martins-Trouiller. La costante reticolare utilizzata è quella teorica di 10.16 a.u. per LDA e 10.18 a.u. per NLDA. Le gap LDA sono in  $\Gamma$  2.57 eV, in K 3.64, in X 3.57 eV, in L 2.86 eV, mentre la gap minima è 0.50 eV. L'apertura delle gap delle bande NLDA rispetto quelle LDA è di 0.06 eV in  $\Gamma$  ed in X, 0.07 in K e 0.04 in L. L'apertura della gap minima è di 0.1 eV.

Nel plot a bande del silicio (figura B.1) possiamo vedere come fra i primi quattro livelli, i livelli di valenza, e i successivi livelli di conduzione esista la gap caratteristica dei semiconduttori (o più accentuatamente degli isolanti). Il massimo della banda di valenza nel silicio viene raggiunto al punto  $\Gamma$ , mentre il minimo della banda di conduzione viene raggiunto in un punto intermedio lungo la direzione  $\Delta$ .

## B.2 Trasformate di Fourier

Daremo in questa appendice le definizioni delle trasformate di Fourier delle quantità che sono frequentemente utilizzate nel corso di questa tesi.

La trasformata di Fourier  $f(\omega)$  di una funzione dipendente dal tempo  $f(t)$  è definita

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t), \quad (\text{B.1})$$

sicché la definizione delle trasformata di Fourier implica un fattore  $1/2\pi$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} f(\omega). \quad (\text{B.2})$$

La trasformata di Fourier tra la rappresentazione nello spazio delle coordinate e quella nello spazio dei momenti di una quantità che ha la periodicità caratteristica del reticolo è definita

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in 1\text{BZ}} \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (\text{B.3})$$

mentre la sua inversa

$$f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{V} \int d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (\text{B.4})$$

La sommatoria su  $\mathbf{G}$  è su tutti i vettori del reticolo reciproco, mentre la sommatoria sui vettori  $\mathbf{k}$  della prima zona di Brillouin è discreta perchè assumiamo un cristallo di volume finito  $V$ , imponendo condizioni periodiche al contorno. Alternativamente possiamo sostituire la sommatoria discreta con una integrazione

$$\sum_{\mathbf{k} \in 1\text{BZ}} \rightarrow V \int_{1\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (\text{B.5})$$

Funzioni di due coordinate spaziali così come sono la funzione dielettrica  $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  o la polarizzazione  $\chi$  o la funzione di Green, periodiche per traslazioni sotto un arbitrario vettore  $\mathbf{R}$  del reticolo diretto

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (\text{B.6})$$

possono essere rappresentate con una serie di Fourier

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_{1\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}'}, \quad (\text{B.7})$$

dove  $f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$  può essere vista come una matrice infinita con  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{G}'$  indici della matrice. L'inversa sarebbe

$$f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int d^3r d^3r' e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'}. \quad (\text{B.8})$$

## Appendice C

# Dettagli nel calcolo della funzione dielettrica

### C.1 Nucleo di scambio e correlazione NLDA

In questa appendice riportiamo tutti i passaggi che conducono alla (6.31). Per non appesantire troppo la notazione ci riferiremo al caso di un cristallo periodico monodimensionale; l'estensione ad un sistema tridimensionale è immediata. Partendo da

$$f_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}(r, r') = f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}\left(\frac{\rho(r) + \rho(r')}{2}; |r - r'|\right), \quad (\text{C.1})$$

possiamo esprimere  $f_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}(r, r')$  in termini di  $f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\rho, q)$ :

$$f_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}(r, r') = \sum_{q', G''} e^{i(q' + G'')(r - r')} f_{\text{xc}}^{\text{HEG}}\left(\frac{\rho(r) + \rho(r')}{2}; |q' + G''|\right), \quad (\text{C.2})$$

dove  $q'$  è definito all'interno della prima zona di Brillouin mentre  $G''$  è un vettore del reticolo reciproco. Usando l'equazione (6.32), otteniamo

$$f_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}(r, r') = \sum_{q', G''} \sum_{G_1, G_2} e^{i(q' + G'')(r - r')} e^{iG_1 r} e^{-iG_2 r'} \tilde{f}_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(G_1, G_2; |q' + G''|). \quad (\text{C.3})$$

La trasformata di Fourier di  $f_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}(r, r')$  rispetto a  $r$  e  $r'$  è definita

$$f_{\text{xc}GG'}^{\text{NLDA}}(q) = \int dr dr' e^{-i(q+G)r} e^{i(q+G')r'} f_{\text{xc}}^{\text{NLDA}}(r, r'). \quad (\text{C.4})$$

Sostituendo la (C.3) ed integrando su  $r$  e  $r'$ , arriviamo al risultato

$$f_{\text{xc}GG'}^{\text{NLDA}}(q) = \sum_{G''} \tilde{f}_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(G - G'', G' - G''; |q + G''|). \quad (\text{C.5})$$

Abbiamo verificato la convergenza della sommatoria e trovato che nel caso del silicio essa è raggiunta includendo almeno 89 vettori del reticolo reciproco poiché  $f_{xc}^{\text{HEG}}(q)$  tende a zero nel limite  $q \rightarrow \infty$ .

Nel calcolo eseguito dal programma, dato  $\mathbf{q}$ , abbiamo bisogno di trovare  $f_{xc}^{\text{HEG}}((\rho(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}'))/2, |\mathbf{q} + \mathbf{G}''|)$  per almeno 89  $\mathbf{G}''$  su una griglia spaziale in  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$ . Successivamente eseguiamo la trasformata di Fourier in modo da ottenere  $\tilde{f}_{xc}^{\text{HEG}}$  e quindi sommando su  $\mathbf{G}''$  otteniamo  $f_{xc}^{\text{NLDA}}(\mathbf{q})$  che poi sarà utilizzato nel calcolo della matrice dielettrica NLDA.

## C.2 Polarizzabilità a particelle indipendenti: limite di grandi lunghezze d'onda

In questa appendice discutiamo il limite per grandi lunghezze d'onda della  $\chi^{(0)}(\mathbf{q})$  nel caso speciale in cui nel calcolo della struttura elettronica sono utilizzati pseudopotenziali completamente non locali del tipo Kleinman-Bylander.

Nel limite per  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , particolare attenzione deve essere prestata nella equazione (6.25) per  $\chi^{(0)}$  agli elementi di matrice in cui  $\mathbf{G}$  o  $\mathbf{G}'$  oppure entrambi sono zero (*wings* ed *head* della matrice). Per il resto della matrice ( $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{G}'$  differenti da zero) la valutazione della (6.25) è immediata prendendo  $\mathbf{q}$  esattamente uguale a zero. Usando la teoria delle perturbazioni all'ordine più basso per  $\mathbf{q}$  piccolo, le funzioni d'onda a  $(\mathbf{k} + \mathbf{q})$  possono essere ottenute in termini di quelle a  $\mathbf{k}$ ,

$$\phi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{m \neq n} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\phi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{\langle \phi_{m,\mathbf{k}} | -i\mathbf{q}\nabla + [V_{nl}, i\mathbf{q}\mathbf{r}] | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_{m,\mathbf{k}}}, \quad (\text{C.6})$$

dove la parte non locale dello pseudopotenziale ionico  $V_{nl}$  entra in gioco esplicitamente poiché non commuta con funzioni locali di  $\mathbf{r}$ .

Sostituendo l'equazione (C.6) nella equazione (6.25), otteniamo per la testa della matrice

$$\chi_{00}^{(0)}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{2}{\Omega} \sum_{n,n',\mathbf{k}} \frac{1}{(\epsilon_{n',\mathbf{k}} - \epsilon_{n,\mathbf{k}})^3} \langle \phi_{n',\mathbf{k}} | -i\mathbf{q}\nabla + [V_{nl}, i\mathbf{q}\mathbf{r}] | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle \cdot \langle \phi_{n',\mathbf{k}} | -i\mathbf{q}\nabla + [V_{nl}, i\mathbf{q}\mathbf{r}] | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{C.7})$$

dalla quale notiamo che per  $q \rightarrow 0$  la  $\chi_{00}^{(0)}$  va a zero come  $q^2$ ; per le ali della matrice  $\mathbf{G} = 0$  otteniamo

$$\chi_{0\mathbf{G}'}^{(0)}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = -\frac{2}{\Omega} \sum_{n,n',\mathbf{k}} \frac{1}{(\epsilon_{n',\mathbf{k}} - \epsilon_{n,\mathbf{k}})^2} \langle \phi_{n',\mathbf{k}} | -i\mathbf{q}\nabla + [V_{nl}, i\mathbf{q}\mathbf{r}] | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle \cdot \langle \phi_{n',\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}'} | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{C.8})$$

(un'espressione analoga vale per il caso  $\mathbf{G}' = 0$ ) dalla quale possiamo vedere che la  $\chi_{\mathbf{G}0}^{(0)}$  va a zero come  $q$ .

Il calcolo degli elementi di matrice di  $-i\mathbf{q}\nabla$  è immediato:

$$\langle \phi_{n',\mathbf{k}} | -i\mathbf{q}\nabla | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \mathbf{q} \cdot \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}) a_{n',\mathbf{k}}^{*\mathbf{G}} a_{n,\mathbf{k}}^{\mathbf{G}}, \quad (\text{C.9})$$

dove  $a_{n,\mathbf{k}}^{\mathbf{G}}$  sono i coefficienti di Fourier degli orbitali di Bloch

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{n,\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (\text{C.10})$$

Il calcolo degli elementi di matrice del commutatore  $[V_{nl}, i\mathbf{q}\mathbf{r}]$  conduce a

$$\langle \phi_{n',\mathbf{k}} | [V_{nl}, i\mathbf{q}\mathbf{r}] | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \mathbf{q} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} a_{n',\mathbf{k}}^{*\mathbf{G}} a_{n,\mathbf{k}}^{\mathbf{G}'} (\nabla_{\mathbf{K}} + \nabla_{\mathbf{K}'}) V_{nl}(\mathbf{K} + \mathbf{K}'), \quad (\text{C.11})$$

dove  $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  e  $\mathbf{K}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}'$  mentre  $V_{nl}(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$  è la trasformata di Fourier di  $V_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ :

$$V_{nl}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{1}{\Omega} \int d^3r d^3r' e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} V_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{K}'\mathbf{r}'}. \quad (\text{C.12})$$

Nello schema di Kleinman-Bylander, la parte non locale dello pseudopotenziale può essere scritta

$$V_{nl}^{\text{KB}}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \sum_s e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\tau_s} \sum_l P_l(\hat{K}\hat{K}') F_{sl}(K) F_{sl}(K'), \quad (\text{C.13})$$

dove  $\tau_s$  sono i fattori atomici di sospastamento all'interno della cella elementare, i  $P_l$  sono i polinomi di Legendre e

$$F_{sl}(K) = \sqrt{\frac{4\pi}{\Omega}} (2l+1) f_{sl}(K), \quad (\text{C.14})$$

dove  $f_{sl}$  sono i fattori di struttura di Kleinman-Bylander [61]:

$$f_{sl}(K) = \int dr r^2 \widetilde{\Delta V}_{sl}(r) j_l(Kr) R_l^{\text{PS}}(r). \quad (\text{C.15})$$

Finalmente otteniamo:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{n',\mathbf{k}} | [V_{nl}, i\mathbf{q}\mathbf{r}] | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle &= \mathbf{q} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} a_{n',\mathbf{k}}^{*\mathbf{G}} a_{n,\mathbf{k}}^{\mathbf{G}'} \sum_s e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\tau_s} \sum_l \cdot \\ &\cdot \left\{ P_l'(\hat{K}\hat{K}') \frac{1}{KK'} \left[ \mathbf{K} \left( 1 - \frac{\mathbf{K}\mathbf{K}'}{K^2} \right) + \mathbf{K}' \left( 1 - \frac{\mathbf{K}\mathbf{K}'}{K'^2} \right) \right] F_{sl}(K) F_{sl}(K') + \right. \\ &\left. + P_l(\hat{K}\hat{K}') \left( \frac{\partial F_{sl}(K)}{\partial K} \right) \Big|_K F_{sl}(K') \frac{\mathbf{K}}{K} + F_{sl}(K) \frac{\partial F_{sl}(K')}{\partial K'} \Big|_{K'} \frac{\mathbf{K}'}{K'} \right\}, \quad (\text{C.16}) \end{aligned}$$

dove  $P_l'$  sono le derivate prime dei polinomi di Legendre rispetto al loro argomento. Dalla definizione dei fattori di struttura di Kleinman-Bylander, possiamo calcolarci analiticamente la derivata prima dei  $F_{sl}$ :

$$F_{sl}'(K) = \sqrt{\frac{4\pi}{\Omega}} (2l+1) \int dr r^3 \widetilde{\Delta V}_{sl}(r) j_l'(Kr) R_l^{\text{PS}}(r), \quad (\text{C.17})$$

dove  $j_l'$  sono le derivate prime delle funzioni sferiche di Bessel rispetto al loro argomento.



# Bibliografia

- [1] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin 1990.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [4] W. Kohn, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, ed. F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi, North-Holland, Amsterdam 1985.
- [5] L. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill, New York 1971.
- [6] E. K. U. Gross, E. Runge, O. Heinonen, *Many-Particle Theory*, ed. Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York (1991).
- [7] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A 796 (1965).
- [8] L. Hedin, S. Lundqvist, in *Solid State Physics* **23**, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York 1969.
- [9] G. Strinati, La Rivista del Nuovo Cimento **11** n. 12, 1 (1988).
- [10] V. Galitskii, A. Migdal, Soviet Phys. JETP **7**, 96 (1958).
- [11] P. Nozières, D. Pines, Nuovo Cimento, serie 10, 9, 470 (1958).
- [12] M. Levy, Phys. Rev. A **26**, 1200 (1982).
- [13] E. H. Lieb, Int. J. Quant. Chem. **24**, 243 (1983).
- [14] O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).
- [15] O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist, Phys. Lett. **59 A**, 177 (1976).
- [16] O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist, Sol. State Comm. **24**, 765 (1977).
- [17] O. Gunnarsson, R. O. Jones, Phys. Script. **21**, 394 (1980).
- [18] J. A. Alonso, L. A. Girifalco, Sol. State Comm. **24**, 135 (1977).

- [19] J. A. Alonso, L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **17**, 3735 (1978).
- [20] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [21] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 2850 (1985).
- [22] B. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **34**, 4989 (1986).
- [23] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **17**, 10159 (1988).
- [24] M. S. Hybertsen, S. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [25] M. Gell-Mann, K. A. Brückner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
- [26] J. Lindhard, *Dan. Math. Phys. Medd* **28**, 8 (1954).
- [27] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A* **240**, 539 (1957).
- [28] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A* **243**, 336 (1958).
- [29] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [30] E. P. Wigner, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 678 (1938).
- [31] W. J. Carr, R. A. Coldwell-Horsfall, A. E. Fein, *Phys. Rev.* **124**, 747 (1961).
- [32] P. Nozières, D. Pines, *Phys. Rev.* **111**, 442 (1958).
- [33] D. J. W. Geldart, R. Taylor, *Sol. State Comm.* **9**, 7 (1971).
- [34] K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi, R. H. Land, *Phys. Rev. B* **1**, 1044 (1970).
- [35] P. Vashishta, K. S. Singwi, *Phys. Rev. B* **6**, 875 (1972).
- [36] D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978).
- [37] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [38] J. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [39] S. Moroni, D. M. Ceperley, G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 689 (1995).
- [40] M. Corradini, R. Del Sole, G. Onida, M. Palumbo, *Phys. Rev. B* **57**, 14569 (1998).
- [41] S. K. Ma, K. A. Brückner, *Phys. Rev.* **165**, 18 (1968).
- [42] D. J. W. Geldart, M. Rasolt, *Phys. Rev. B* **13**, 1477 (1976).
- [43] M. Rasolt, G. Malmstrom, D. J. W. Geldart, *Phys. Rev. B* **20**, 3012 (1977).
- [44] A. K. Rajagopal, S. P. Singhal, *Phys. Rev. B* **16**, 601 (1977).
- [45] D. J. W. Geldart, M. Rasolt, R. Taylor, *Sol. State Comm.* **9**, 7 (1972).

- [46] A. K. Gupta, K. S. Singwi, Phys. Rev. B **15**, 1801 (1977).
- [47] K. H. Lau, W. Kohn, J. Phys. Chem. Solids **37**, 99 (1976).
- [48] J. P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Structure of Solids*, 11 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademic Verlag, Berlin (1991).
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 3865 (1996). (1996).
- [50] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [51] M. Palummo, R. Del Sole, G. Onida, M. Corradini, L. Reining, in corso di pubblicazione.
- [52] V. Olevano, M. Palummo, G. Onida, R. Del Sole, in corso di pubblicazione.
- [53] S. L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).
- [54] N. Wiser, Phys. Rev. **129**, 62 (1963).
- [55] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, Phys. Rev. B **35**, 5585 (1987).
- [56] R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. B **55**, 2471 (1985).
- [57] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [58] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [59] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [60] G. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [61] L. Kleinman, D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [62] N. Trouiller, J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [63] A. Baldereschi, Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).
- [64] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [65] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [66] X. Gonze, Ph. Ghosez, R. W. Godby, Phys. Rev. Lett. **74**, 4035 (1995).
- [67] X. Gonze, Ph. Ghosez, R. W. Godby, Phys. Rev. Lett. **78**, 294 (1997).
- [68] Ph. Ghosez, X. Gonze, R. W. Godby, Phys. Rev. B **56**, 12811 (1997).
- [69] R. Resta, Phys. Rev. Lett. **77**, 2265 (1996); R. Resta, Phys. Rev. Lett. **78**, 2030 (1997).
- [70] W. G. Aulbur, L. Jönsson, J. W. Wilkins, Phys. Rev. B **54**, 8540 (1996).
- [71] R. Martin, G. Ortiz, Phys. Rev. Lett. **78**, 2028 (1997).

- 
- [72] F. Bassani, G. Pastori Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, ed. Pergamon Press, Oxford 1975.
- [73] Autori vari, *Highlights on Spectroscopies of Semiconductors and Insulators*, ed. A. Balzarotti, G. Guizzetti, A. Stella, Word Scientific, Castro Marina (1987).
- [74] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, ed. Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [75] Z. H. Levine, D. C. Allan, Phys. Rev. B **43**, 4187 (1991).
- [76] A. Dal Corso, S. Baroni, R. Resta, Phys. Rev. B **49**, 5323 (1994).
- [77] S. Baroni, R. Resta, Phys. Rev. B **33**, 7017 (1986).
- [78] V. Gavrilenko, F. Bechstedt, Phys. Rev. B **55**, 4343 (1997).
- [79] M. Ehrnsperger, H. Bross, J. Phys: Condens. Matter **9**, 1225 (1997).
- [80] D. E. Aspnes, A. A. Studna, Phys Rev. B **27**, 985 (1983).
- [81] H. H. Li, J. Phys. Chem. Ref. Data **9**, 561 (1980).
- [82] H. W. Icenogle, B. C. Platt, W. L. Wolfe, Appl. Opt. **15**, 2384 (1976).
- [83] J. Stiebling, Z. Phys. **B31**, 355 (1978).
- [84] K. Sturm, W. Schülke, J. R. Schmitz, Phys. Rev. Lett. **68**, 228 (1992).
- [85] W. Schülke, A. Kaprolat, Phys. Rev. Lett. **67**, 879 (1991).