

Tesi presentata per ottenere il titolo di Dottore in Fisica
Università degli Studi di Messina

Correlazione elettronica in sistemi a pochi elettroni:

studio computazionale con
teoria del funzionale della densità
e Quantum Monte-Carlo

supervisione del Professor Pietro Ballone

Dicembre 1999

Indice

1	Introduzione alla Correlazione Elettronica	6
2	Teoria del Funzionale della Densità	19
2.1	INTRODUZIONE	19
2.2	IL TEOREMA DI HOHENBERG E KOHN	21
2.3	LO SCHEMA DI KOHN E SHAM	22
2.4	LOCAL DENSITY APPROXIMATION	27
2.5	SPIN DENSITY APPROXIMATION	30
2.6	GRADIENT CORRECTION	35
2.7	SELF-INTERACTION-CORRECTION	37
2.8	ADIABATIC CONNECTION	38
3	Quantum Monte Carlo	42
3.1	VARIATIONAL MC	43
3.2	DIFFUSION MC	48
4	Relazione tra DFT e QMC	58
5	Cluster e Sfere di Jellio	60
5.1	INTRODUZIONE	60
5.2	PROBLEMA QUANTISTICO	62

5.3	JELLIUM MODEL	62
6	Risultati	68
6.1	Introduzione	68
6.2	Implementazione numerica	69
6.3	Energie degli orbitali e loro riempimento	71
6.4	Configurazione atomica come limite di alta densità delle sfere di jellio.	74
6.5	Confronto sistematico dei risultati QMC e DFT: energie totali, densità elettroniche ed energie di correlazione.	77
6.6	Buca di scambio e correlazione.	86
7	Conclusioni	92

Introduzione

Negli ultimi anni si é assistito allo sviluppo vertiginoso dei metodi di calcolo dedicati allo studio della struttura elettronica dei sistemi condensati. É possibile attualmente fare calcoli accurati per sistemi con centinaia di atomi ed elettroni, nonché seguire l'evoluzione temporale di tali sistemi mediante le tecniche di simulazione Car Parrinello [1].

Un aspetto fondamentale di questi sviluppi é rappresentato dalla descrizione della correlazione elettronica, cioè dalla descrizione degli effetti mediante i quali un sistema di elettroni minimizza la propria energia nel campo esterno associato ai nuclei atomici [2]. In buona parte dei conti attuali, tali effetti di correlazione sono descritti mediante semplici approssimazioni legate alla Teoria del Funzionale della Densità (DFT) [3] [4].

Tutte queste approssimazioni richiedono ingredienti cruciali (energia di scambio e correlazione del gas omogeneo di elettroni, o le funzioni di correlazione radiale per lo stesso sistema) che non sono ottenibili all'interno della DFT stessa, ma devono essere forniti da schemi teorici di altro tipo. Negli ultimi anni, la tecnica Quantum Monte Carlo (QMC), capace di fornire risultati virtualmente esatti per modelli semplici di sistemi elettronici, ha assunto un ruolo crescente nel fornire tali informazioni ausiliarie ma cruciali per l'implementazione dei metodi DFT. Inoltre il QMC è stato sovente usato per investigare le basi stesse della teoria del funzionale della densità.

Tra gli scopi di questo lavoro di tesi vi é senza dubbio quello di iniziare presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Messina una attività dedicata allo studio della correlazione elettronica, imperniata sul QMC, e che preveda lo sviluppo e l'uso di metodologie e programmi di avanguardia.

Nel nostro progetto ci siamo focalizzati su modelli semplici, cioè *gocce* di elettroni neutralizzate da una carica positiva, rigida e omogenea (jellium model). Questi sistemi hanno un corrispettivo sperimentale nei clusters di metalli alcalini [5]. Dal nostro punto di vista, queste gocce elettroniche valgono come prototipi di sistemi di elettroni di valenza e ci permettono, quindi, di investigare efficacemente, mediante tecniche numeriche virtualmente esatte (QMC), gli effetti di correlazione di sistemi disomogenei.

I risultati numerici ottenuti sono stati confrontati con i corrispettivi risultati DFT. Questo confronto mostra che:

1. La descrizione della densità elettronica mediante le più utilizzate approssimazioni DFT, è estremamente accurata.
2. L'energia totale del sistema di elettroni non è descritta ottimamente dalle ricette DFT più semplici; tuttavia, l'accuratezza può essere migliorata utilizzando approssimazioni più recenti, fino ad ottenere un ragionevole accordo con i dati sperimentali e con i dati forniti dal QMC.
3. La descrizione di specifici contributi all'energia totale (come l'energia di scambio o di correlazione) è invece il punto dolente delle approssimazioni DFT; i risultati mostrano infatti un'accuratezza decisamente mediocre e confermano che molti buoni risultati ottenuti dal DFT, sono dovuti soprattutto a cancellazione di errori nelle varie componenti che entrano in gioco nell'approssimazione.
4. Abbiamo infine individuato delle situazioni anomale nel comportamento dei sistemi in studio che non trovano immediato riscontro nelle più comuni approssimazioni DFT, e che pongono problemi di principio alla formulazione standard della DFT. È nostra opinione che il superamento di tali problemi contribuirà a chiarire e consolidare le basi formali della DFT.

Concludiamo questa introduzione descrivendo brevemente i principali risultati di questo lavoro di tesi:

- Sono stati sviluppati programmi efficienti di simulazione QMC per sistemi elettronici inhomogenei con un numero di elettroni variabile da qualche unità ad un centinaio circa.
- Risultati accurati sono stati poi ottenuti per sistemi di 20 elettroni; questi nostri risultati sono stati già usati da un gruppo statunitense per valutare l'accuratezza delle ricette DFT più recenti [6], e saranno utilizzati da noi per uno studio dettagliato dell'accuratezza dei calcoli DFT.
- Il QMC si è rivelato uno strumento potente ed efficace per sviluppare le basi stesse del DFT, in quanto è possibile individuare e studiare in dettaglio proprio quelle situazioni anomale che sembrano contraddire le opinioni comuni sulla formulazione standard del DFT.

Capitolo 1

Introduzione alla Correlazione Elettronica

Il problema fondamentale della fisica della materia condensata è la determinazione degli autostati per l'Hamiltoniana

$$H(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}; \{\mathbf{R}, \mathbf{P}\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^M \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \\ - \sum_{i<j} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

che regola l'evoluzione di qualunque sistema composto di elettroni (rappresentati dalle coordinate \mathbf{r}_i e dai momenti \mathbf{p}_i) e di nuclei atomici (rappresentati dalle coordinate \mathbf{R}_j e dai momenti \mathbf{P}_j , ed aventi massa M_I e numero atomico Z_I). Tale problema è ovviamente di enorme complessità per la mutua interazione di tutte le particelle coinvolte. Gli elettroni per esempio, oltre ad interagire mutuamente fra di loro, risentono del reticolo ionico e delle sue vibrazioni (interazioni elettrone-fonone, produzione di coppie elettrone-buca, ecc.); la descrizione del loro comportamento risulta quindi estremamente complicata. È possibile però introdurre una gerarchia di approssimazioni, dovuta alle diverse scale di energie per i diversi effetti. La prima approssi-

mazione ci consente di separare il moto degli elettroni da quello dei nuclei, perchè gli elettroni sono talmente più veloci rispetto agli ioni (ci sono tre ordini di grandezza di differenza) che (quasi sempre) si troveranno nel loro stato fondamentale per ogni particolare istantanea configurazione ionica. L'equazione agli autovalori originale:

$$(T_e + T_I + V_{ee} + V_{Ie} + V_{II})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

(dove per semplicità, abbiamo sostituito le somme nell'Hamiltoniana con i simboli T per l'energia cinetica, e V per l'energia potenziale) si separa quindi nelle due equazioni accoppiate:

$$[T_e + V_{ee} + V_{Ie}]\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

$$[T_I + V_{II} + E_{\mathbf{R}}]\phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R})$$

per le due autofunzioni $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ e $\phi(\mathbf{R})$ per gli elettroni e per gli ioni, rispettivamente, dove $\psi_{\mathbf{R}}$ è la funzione elettronica di stato fondamentale con energia $E_{\mathbf{R}}$. Tramite questa approssimazione, detta di *Born-Oppenheimer* [7], il potenziale ionico entra in gioco nell'equazione per gli elettroni come parametro.

Riscritta dunque l'equazione per gli elettroni

$$H\psi = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - e^2 \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi = E_{\mathbf{R}}\psi \quad (1.1)$$

l'approssimazione successiva può essere quella ad elettrone indipendente: si scrive cioè la funzione d'onda del sistema in termini di funzioni d'onda a singola particella. Tale approssimazione non significa considerare ogni elettrone soggetto solo al campo nucleare, bensì immaginare ogni elettrone interagente con i nuclei e con il campo *medio* generato da tutti gli altri elettroni¹. Questa

¹Lo schema di *campo medio* è di fondamentale importanza non solo per il problema della struttura elettronica, ma anche per la maggior parte dei problemi a molti corpi sia classici che quantistici.

è l'idea dell'*approssimazione di Hartree* in cui la funzione d'onda diviene

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (1.2)$$

Seguendo il metodo variazionale, lo stato fondamentale di un sistema di elettroni descritti dalla (1.1) con funzione d'onda ψ data dalla (1.2) è quello che minimizza il funzionale

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Si perviene così alle equazioni di Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r})$$

che possono essere risolte in maniera iterativa, secondo lo schema del campo autoconsistente.

La più semplice generalizzazione del metodo di Hartree considera esplicitamente la natura antisimmetrica della funzione d'onda del sistema (per il principio di Pauli). Il metodo *Hartree-Fock* consiste quindi nello scegliere per ψ un determinante di Slater

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2, s_2) & \dots & \dots \\ \psi_2(\mathbf{r}_1, s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2, s_2) & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix}$$

dove s_1, s_2, \dots sono gli spin elettronici. Con questa scelta per la ψ , che soddisfa automaticamente la condizione di antisimmetria, la minimizzazione di $\langle \psi | H | \psi \rangle$ porta alle equazioni Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \\ - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.3) \end{aligned}$$

Queste equazioni differiscono da quelle di Hartree per la presenza del termine di scambio, rappresentato dall'ultima somma in (1.3); tale termine complica le equazioni, ma abbassa l'energia totale in modo significativo, e fornisce una approssimazione molto buona alla struttura elettronica di molti sistemi. La qualità di tale soluzione ha fatto sì che l'approssimazione HF costituisca uno dei riferimenti fondamentali nello studio del problema elettronico. La differenza, solitamente piccola come vedremo, tra l'energia dello stato fondamentale e la corrispondente energia HF è l'*energia di correlazione*, che costituisce il soggetto della tesi.

Per farci un'idea del ruolo delle varie approssimazioni e delle varie grandezze, consideriamo un modello semplice, cioè il cosiddetto gas di elettroni, per il quale molte delle grandezze sopra definite sono calcolabili analiticamente. Il modello consiste in N elettroni interagenti, immersi in un background rigido ed omogeneo con il solo scopo di neutralizzare elettricamente il sistema. Allo zero assoluto le proprietà di un gas omogeneo di elettroni dipendono soltanto dalla sua densità n , che viene usualmente espressa in termini di un parametro adimensionale r_s , attraverso la relazione :

$$n = \left(\frac{4}{3} \pi r_s^2 a_0^3 \right)^{-1} \quad (1.4)$$

dove a_0 è il raggio di Bohr e r_s rappresenta il raggio della sfera che racchiude l'unità di carica elettronica (in unità atomiche).

L'hamiltoniana HF in questo caso si riduce a due termini: quello cinetico e quello di scambio. Le funzioni a particella singola sono onde piane ortonormalizzate. Gli autovalori delle equazioni di HF diventano:

$$\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} F\left(\frac{k}{k_F}\right) \quad (1.5)$$

con

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

dove k_F è il vettore di Fermi del sistema, legato alla densità tramite la relazione $k_F = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s}$. Lo stato fondamentale del sistema è ottenuto riempiendo gli N autostati di energia minima. L'energia HF per lo stato fondamentale del gas di elettroni è data da :

$$\mathcal{E}_0 = 2 \sum_{k \leq k_F} \mathcal{E}(k) = N \left[\frac{3}{5} \mathcal{E}_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{4\pi} \right] \quad (1.6)$$

Se riscriviamo la (1.6), utilizzando il parametro r_s , otteniamo per l'energia HF (in Hartree per elettrone):

$$\mathcal{E}_0 = \frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.458}{r_s} \quad (1.7)$$

dove il primo termine (il solo a comparire nell'approssimazione di Hartree) rappresenta l'energia cinetica e il secondo rappresenta lo scambio.

Espressioni più accurate dell'energia totale dello stato fondamentale includono l'energia di correlazione del sistema. Stime semplici ed accurate sono disponibili per due limiti ben definiti: $r_s \rightarrow 0$ e $r_s \rightarrow \infty$ ($n \rightarrow 0$). Per quanto riguarda il primo caso una formula accurata per l'energia (oltre l'approssimazione HF), fu ottenuta da Gell-Mann e Brueckner [8], che pervennero (utilizzando tecniche perturbative), alla

$$\mathcal{E} = \frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.458}{r_s} - 0.047 + 0.03111 \ln(r_s) \quad Ha \quad (1.8)$$

Questa approssimazione è esatta per $r_s \rightarrow 0$ e sufficientemente accurata per r_s piccoli (è sovente utilizzata per $r_s < 1$). Riconosciamo nella (1.8) i termini di energia cinetica e di scambio che sono predetti perfettamente dalla teoria HF. I termini successivi nella (1.8) vanno oltre la teoria HF e, sommati, danno un'approssimazione per l'energia di correlazione, che è piccola rispetto al termine cinetico e al termine di scambio. Come abbiamo già accennato quindi :

$$\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{HF}$$

Il secondo caso ($r_s \rightarrow \infty$) invece è quello di bassissima densità, indagato da Wigner², che propose la sua formula per l'energia di correlazione :

$$\mathcal{E}_c^W = -\frac{0.44}{r_s(n) + 7.8} \text{ Ha}$$

Come si può facilmente vedere, in questo caso l'energia di correlazione è dominante sui termini cinetico e di scambio, che decrescono più rapidamente al crescere di r_s .

É comunque importante sapere che, nella maggior parte dei casi di interesse pratico, la densità elettronica è tale che l'energia di correlazione è piccola rispetto alle componenti HF (lo vedremo anche in seguito). Il secondo caso discusso (densità elettronica bassa ed alta correlazione) si riscontra in sistemi esotici, peraltro di grande interesse (Vedi, per esempio, la Ref. [9]).

Un'altro caso molto importante per capire il ruolo e l'importanza della correlazione è dato dalla struttura elettronica degli atomi. É noto che la teoria HF produce energie totali per gli atomi in buon accordo con i dati sperimentali³. La maggior parte dei risultati numerici disponibili fino a qualche anno fa su atomi e molecole infatti, sono dovuti a calcoli HF. Vi sono essenzialmente due motivi che spiegano perchè le cose vanno in questo modo: a) l'energia totale di un atomo dipende in maniera preponderante dai suoi livelli più profondi, di alta energia (in valore assoluto), ben valutati dalla teoria HF, b) il termine trascurato (energia di correlazione) è da uno a due ordini grandezza più piccolo del termine di scambio e quindi nell'energia totale avrà un piccolo peso (vedi tabella I).

Per le grandezze nelle quali l'energia di correlazione fra gli elettroni entra in gioco in maniera non trascurabile, soprattutto in fisica molecolare e dello

²La cosiddetta cristallizzazione di Wigner è una delle più suggestive manifestazioni dell'energia di correlazione

³Le energie sperimentali degli atomi sono ottenute sommando le energie di ionizzazione.

TABELLA I. Energia totale e di scambio per i più leggeri atomi di gas nobili (dalla Ref [10]). Energia di correlazione dalla Ref [11]. Energie in eV.

Atomo	Z	Energia totale	Scambio	Correlazione
He	2	-77.90	-27.9	-1.1
Ne	10	-3497.8	-329.5	-10.4
Ar	18	-14334.7	-821.3	-19.9
Kr	36	-74883.4	-2561.9	

stato solido, i risultati HF iniziano a diventare insoddisfacenti. Ad esempio la valutazione di energie di legami molecolari risente molto della accuratezza con cui è calcolata \mathcal{E}_c . Inizialmente alcuni effetti di correlazione furono tenuti in conto, effettuando correzioni alla teoria HF, (soprattutto mediante Configuration Interaction), ma la complessità di tali schemi ne precludeva l'utilizzo per la maggior parte dei sistemi in studio. Un'approccio alternativo, molto più efficiente, è fornito dalla teoria del funzionale della densità (DFT). L'introduzione e l'utilizzo di questa tecnica saranno trattate in un capitolo successivo, possiamo però anticipare che la possibilità di tener conto, sia pur in maniera approssimata, di una piccola quantità come l'energia di correlazione, è già sufficiente per ottenere buoni risultati per l'energia di legame di una molecola, per la sua frequenza di vibrazione e per la distanza di legame. Per tutte queste quantità la teoria HF si rivela insoddisfacente anche da un punto di vista qualitativo. Le tabelle II-VI mostrano proprio risultati sperimentali, HF e LSDA (una delle approssimazioni dello schema DFT) delle grandezze sopra citate. C'è da sottolineare però che la fonte dei dati è piuttosto eterogenea; i calcoli si riferiscono a simulazioni molto distanti nel tempo fra di loro ed hanno quindi accuratezza non uniforme. L'unica pretesa è quella di dimostrare il sistematico miglioramento dei risultati DFT, rispet-

to a quelli HF, segno evidente dell'importanza fondamentale del termine di correlazione.

TABELLA II. Valori sperimentali e calcolati di distanze di legame (r_e), frequenza di vibrazione (ω_e) ed energia di legame (D_e) per la molecola di **Fe₂**. Le referenze sono indicate tra parentesi.

Metodo	r_e (a.u.)	$\omega(\text{cm}^{-1})$	D_e (eV)
Esperimento	3.817 ± 0.0036 [12]	299.6 [13]	0.78 ± 0.17 [14]
RHF [15]	2.99	660	non legato
LSDA [16]	3.96	390	3.45

TABELLA III. Valori sperimentali e calcolati di distanze di legame (r_e), frequenza di vibrazione (ω_e) ed energia di legame (D_e) per la molecola di **N₂**. Le referenze sono indicate tra parentesi.

Metodo	$r_e(a_0)$	$\omega(\text{cm}^{-1})$	D_e (eV)
Esperimento [17]	2.0742	2358.1	9.90
HF [18]	2.0134	2729.6	5.27
LSDA [19]	2.16	2170	7.8

TABELLA IV. Valori sperimentali e calcolati di distanze di legame (r_e), frequenza di vibrazione (ω_e) ed energia di legame (D_e) per la molecola di **CO**. Le referenze sono indicate tra parentesi.

Metodo	$r_e(a_0)$	$\omega(\text{cm}^{-1})$	D_e (eV)
Esperimento [17]	2.132	2169.829	11.242
HF [20]	2.081	2431	7.89
LSDA [19]	2.22	2100	9.6

TABELLA V. Valori sperimentali e calcolati di distanze di legame (r_e), frequenza di vibrazione (ω_e) ed energia di legame (D_e) per la molecola di \mathbf{Cu}_2 . Le referenze sono indicate tra parentesi.

Metodo	r_e (a.u.)	ω (cm^{-1})	D_e (eV)
Esperimento	4.1947 [21]	264.55 [21]	1.97 [22]
HF [23]	4.61	198	0.51
LGTO-VWN [24]	4.18	248	2.40

TABELLA VI. Valori sperimentali e calcolati di energia di legame (eV) per i dimeri della prima riga del sistema periodico.

Molecola	Esperimento [21]	LSDA [25]	HF [26]
H ₂	4.75	4.91	3.64
Li ₂	1.07	1.01	0.17
Be ₂	0.10 [27]	0.5	non legato
B ₂	3.09	3.93	0.89
C ₂	6.32	7.19	0.79
N ₂	9.91	11.34	5.20
O ₂	5.22	7.54	1.28
F ₂	1.66	3.32	non legato

Nelle figure a seguire invece mostriamo qualche esempio di comportamento della energia di correlazione per diversi sistemi.

La Fig. 1.1 riporta le energie di correlazione (linea continua) e di scambio (linea tratteggiata) per il gas omogeneo di elettroni in funzione della sua densità.

Abbiamo visualizzato anche le energie di correlazione in sistemi atomici neutri e ionizzati. La Fig. 1.2 mette in evidenza come varia l'energia di correlazione di tre elettroni in sistemi in cui il potenziale positivo è sempre più forte,

a partire dall'atomo di Li (elemento neutro), proseguendo con il Be (ionizzato), il B (doppiamente ionizzato), ecc. Si può notare un incremento della \mathcal{E}_c fino ad un valore di saturazione che si attesta intorno a $(0.052 \div 0.053)Ha$. La saturazione dell'energia di correlazione al crescere del campo esterno può essere dimostrata in modo rigoroso [28]. La Fig. 1.3, invece prende in considerazione elementi neutri, mostrando l'energia di correlazione (contributo di tutti gli elettroni) all'aumentare del numero atomico. L'aumento non è regolare; è anzi possibile riconoscere le chiusure di shell ($Z=2$, $Z=10$) in prossimità delle quali l'aumento dell'energia di correlazione (tra $Z=N+1$ e $Z=N$) è minimo, e i valori di shell semi-piena ($Z=7$, $Z=15$) in cui l'aumento è più marcato. Per entrambe le figure 1.2 e 1.3 sono stati utilizzati risultati presi dalla Ref [29], alla quale rinviamo per più ampie e complete osservazioni.

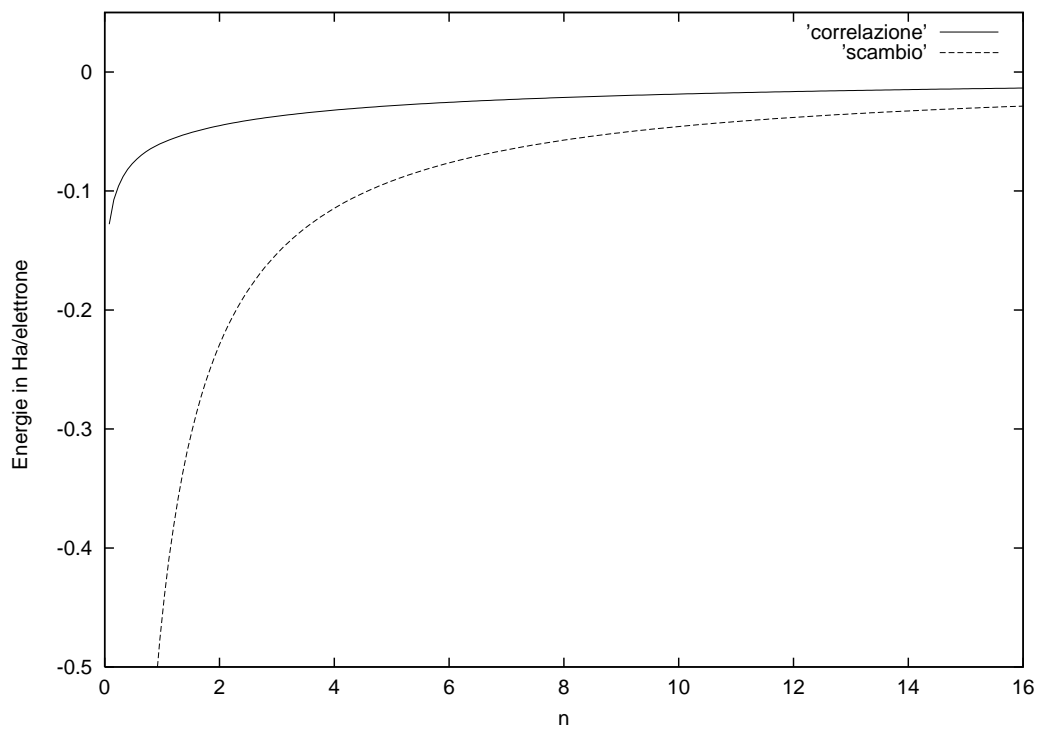


Figura 1.1: Energia di correlazione e di scambio in funzione della densità n in Ha/elettrone.

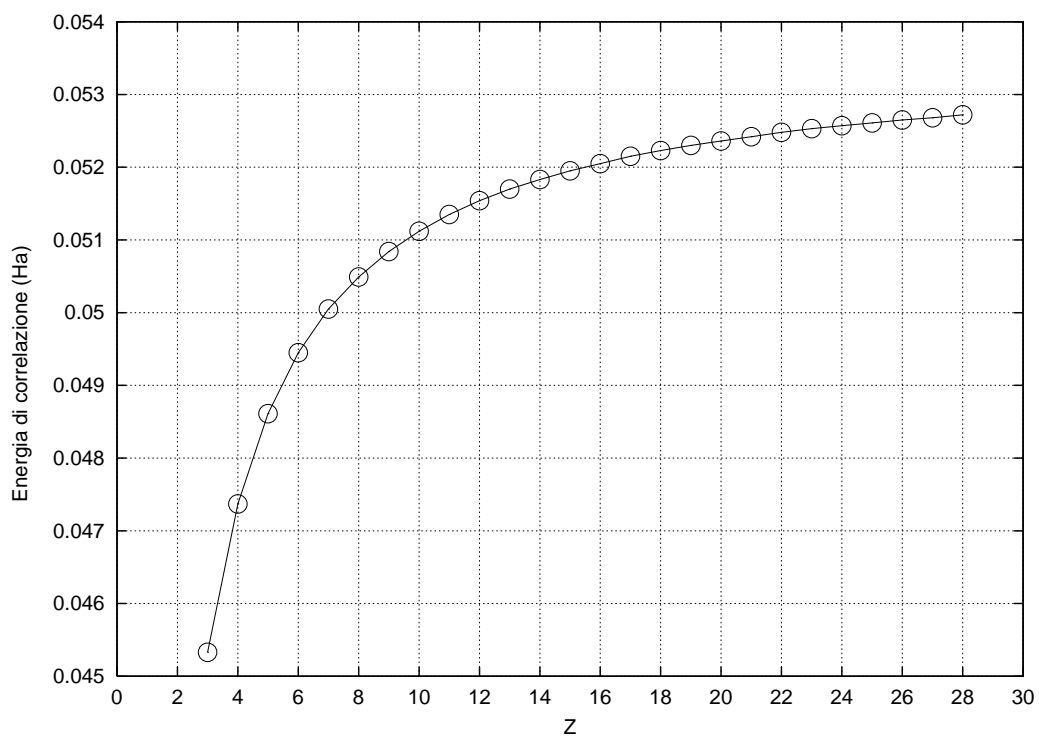


Figura 1.2: Energia di correlazione (Ha) di 3 elettroni.

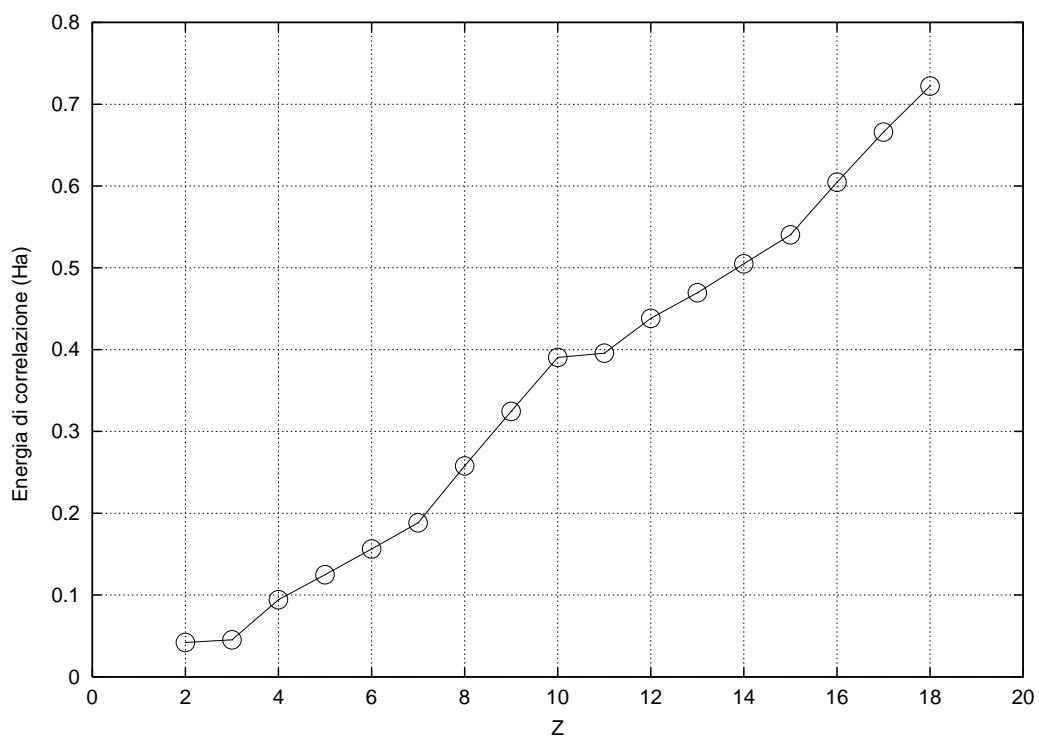


Figura 1.3: Correlazione elettronica in atomi neutri.

Capitolo 2

Teoria del Funzionale della Densità

2.1 INTRODUZIONE

Sappiamo che la risoluzione dell'eq. di Schrödinger per un sistema a molte particelle passa attraverso una serie di pesanti quanto necessarie approssimazioni. Abbiamo già accennato come una classe molto importante di approssimazioni riduca il problema allo studio di una Hamiltoniana di particelle non interagenti, cioè costituita da una somma di contributi di particella singola:

$$H_0 = \sum_i H_i = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + U_i(\mathbf{r}_i) \right]$$

cosicchè la funzione d'onda totale del sistema può essere separata

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi_1(\mathbf{r}_1, t) \psi_2(\mathbf{r}_2, t) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N, t)$$

ottenendo quindi

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} = H_i \psi_i(\mathbf{r}_i, t) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Il processo di riduzione della Hamiltoniana originale all'Hamiltoniano H_0 può essere illustrato nel seguente modo: partendo dall'Hamiltoniana vera per elettroni nel campo esterno descritto da $U_i(\mathbf{r})$, interagenti fra di loro mediante il potenziale coulombiano $V_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$:

$$H = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + U_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right]$$

si mira alla scelta di un potenziale ausiliario \mathcal{V}_i a particella singola tale che

$$H = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + U_i + \mathcal{V}_i \right] + \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} - \mathcal{V}_i \right) = H_0 + V_{res}$$

Se si è fatta una scelta opportuna per il potenziale \mathcal{V}_i il termine V_{res} è piccolo e può essere trattato in maniera perturbativa. È facile riconoscere in tale procedimento il ben noto schema a campo medio. Nel caso degli elettroni nel loro stato fondamentale, il metodo a campo medio può essere basato sul principio variazionale: si cerca cioè il minimo di una certa quantità legata alle funzioni d'onda delle particelle. In questa tipologia di approssimazione rientrano senz'altro le tecniche di Hartree, Hartree-Fock e la Teoria del Funzionale della Densità (DFT). Mentre però le soluzioni a particella singola di Hartree, successivamente migliorate da Fock per tenere conto delle proprietà di simmetria dei fermioni, rappresentano delle soluzioni approssimate, lo schema della DFT ci consente di ridurre il problema ad uno *esatto* di particella singola, con un evidente guadagno concettuale. Le approssimazioni pertanto intervengono solo successivamente, nella determinazione del potenziale di scambio e correlazione, come verrà discusso in seguito.

È importante sottolineare a questo punto che il grosso vantaggio concettuale del DFT è parzialmente compensato dalla necessità di limitare lo studio del sistema al solo *stato fondamentale elettronico*.

2.2 IL TEOREMA DI HOHENBERG E KOHN

Sia H l'hamiltoniano di un sistema di N elettroni interagenti

$$H = T + U + V$$

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad U = \sum_i u(\mathbf{r}_i) \quad V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

che rappresentano rispettivamente il termine cinetico, l'interazione con un campo esterno (solitamente rappresentato dal potenziale elettrostatico dei nuclei atomici) e l'interazione fra gli elettroni. Il teorema che segue stabilisce dei risultati *esatti* per lo stato *fondamentale* di un sistema a molti elettroni interagenti.

Teorema 1 (di Hohenberg & Kohn) *a) Il valore di aspettazione nello stato fondamentale di una qualunque osservabile fisica di un sistema a molti elettroni è un funzionale unico della densità elettronica n .*

$$\langle \psi^0 | O | \psi^0 \rangle = O[n]$$

b) In particolare l'energia totale definisce un funzionale universale che ha un minimo, uguale all'energia dello stato fondamentale E_0 , in corrispondenza della densità nello stato fondamentale.

$$E_w[n] = \langle \psi | T + W + V | \psi \rangle = \langle \psi | T + V | \psi \rangle + \int d\mathbf{r} w(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) =$$

$$= F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} w(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

con $F_{HK}[n] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle$ funzionale universale poichè non dipende dal potenziale esterno e

$$\min_{\psi \in \Psi} \langle \psi | T + W + V | \psi \rangle = \langle \psi^0 | H | \psi^0 \rangle = \min_{n \in \mathcal{N}} E_w[n]$$

In queste equazioni Ψ rappresenta lo spazio delle funzioni d'onda di stato fondamentale e \mathcal{N} l'insieme di tutte le densità elettroniche¹.

Osservazioni :

- Il teorema di HK dimostra l'esistenza di un funzionale universale senza poterlo determinare. Bisognerebbe in tal caso conoscere almeno per un sistema la soluzione generale, cioè per tutte le densità.
- La richiesta della minimizzazione del funzionale non è tra le più convenienti dal punto di vista computazionale, ma è possibile riformulare la teoria (vedi prossima sezione) in modo da ricondurla a metodi ben noti quali lo schema di Hartree o di HF.
- Il teorema di HK riguarda soltanto lo stato fondamentale per sistemi non dipendenti dal tempo.

2.3 LO SCHEMA DI KOHN E SHAM

Osserviamo preventivamente che la derivazione del teorema di Hohenberg e Kohn si limita a considerare quelle densità di carica ottenibili da un potenziale esterno; tale classe viene detta classe delle densità interagenti ν – *representable*².

Dato ora il nostro sistema (reale) di N elettroni interagenti con hamiltoniano $H = T + U + V$ consideriamo un sistema ausiliario di N elettroni non

¹La dimostrazione è molto semplice e si basa su una riduzione per assurdo e viene di solito riportata nei più comuni testi di manybody. È naturalmente possibile consultare a proposito l'articolo originale di Hohenberg e Kohn [30].

²Fino agli anni settanta si credeva che dato un campo di densità, era sempre possibile trovare, risolvendo il problema inverso dell'eq. di Schrödinger, il potenziale che lo determinasse; Levy nel 1982 ha dimostrato [31] che esiste una classe più ampia di densità, che non possono essere ricondotte allo stato fondamentale da un solo potenziale esterno.

interagenti tale che $H' = T' + U'$. Supponiamo adesso che esista U' tale che le densità elettronica del sistema non interagente e quella del sistema interagente coincidano. Cioè assumiamo che le densità interagenti $\nu - representable$ siano anche noninteragenti $\nu - representable$.

È possibile in tal caso introdurre il seguente schema, detto di *KOHN & SHAM* [32], che permette di approssimare in modo accurato l'energia cinetica degli elettroni, e semplifica l'identificazione di forme semplici ed efficaci per il funzionale della densità.

Poichè

$$n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.1)$$

si ottengono le N equazioni *esatte* a particella singola :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + u'(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \mathcal{E}_i \phi_i \quad (2.2)$$

con u' dato da :

$$u'(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + v_{xc}([n], \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

il termine u' rappresenta il potenziale *effettivo* a particella singola contenente tutti gli effetti a molti corpi.

Lo schema di Kohn e Sham è ottenuto nella maniera seguente :

Il funzionale di HK del sistema reale è

$$E[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} u(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

mentre quello del sistema ausiliario è

$$E'[n] = T'[n] + \int d\mathbf{r} u'(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = E[n]$$

con

$$T'[n] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} | \phi_i \rangle \quad (2.4)$$

Sommando e sottraendo la quantità

$$T'[n] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')$$

il funzionale di HK diventa

$$E[n] = T'[n] + \int d\mathbf{r} u(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + E_{xc}[n] \quad (2.5)$$

con

$$E_{xc}[n] = T[n] + V[n] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') - T'[n] \quad (2.6)$$

che rappresenta l'*energia di scambio e correlazione*. Se $\delta E[n] = 0$ in prossimità del minimo :

$$\delta T'[n] + \int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}) \left[u(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] = 0$$

Poichè ancora

$$\delta T'[n] = - \int d\mathbf{r} u'(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

segue la (2.3) in cui $v_{xc}[n]$ rappresenta il *potenziale di scambio e correlazione*.

Dal punto di vista dell'implementazione numerica la relazione cruciale è la (2.5), nella quale:

- Il primo termine è l'energia cinetica del sistema *ausiliario* di elettroni non interagenti.
- Il secondo è l'energia (esatta) di interazione con il campo esterno.
- Il terzo termine (con $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$) è l'energia elettrostatica classica associata ad una distribuzione di carica. Tale termine è solitamente chiamato *energia di Hartree*.
- L'ultimo termine racchiude gli effetti di statistica (scambio) e di correlazione per gli elettroni. La sua espressione esatta non è nota, ma è un termine solitamente (relativamente) piccolo, e facilmente approssimabile.

La minimizzazione del funzionale solitamente non é ottenuta variando direttamente la densitá, ma variando le funzioni ausiliarie ϕ_i , che rappresentano gli orbitali di elettrone indipendente, e che sono noti in letteratura come orbitali di Kohn e Sham.

Il principio variazionale, espresso in termini di tali orbitali, é dato dalle equazioni di Eulero :

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + u(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \phi_i = 0$$

La condizione di ortonormalizzazione per le ϕ_i (imposta dalla loro interpretazione in termini di orbitale di elettrone indipendente) é introdotta mediante moltiplicatori di Lagrange \mathcal{E}_i , dando luogo alla:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i} \left[E - \mathcal{E}_i \int |\phi_i|^2 d\mathbf{r} \right] = 0$$

o, piú esplicitamente:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + u(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \phi_i = \mathcal{E}_i \phi_i \quad (2.8)$$

L'insieme di equazioni accoppiate espresso dalla (2.8) é noto come insieme di equazioni di Kohn-Sham, e gli autovalori \mathcal{E}_i associati sono chiamati autovalori di Kohn-Sham.

Si noti come tali equazioni siano formalmente simili a quelle di Schrödinger per particelle indipendenti, e del tutto analoghe (a parte dettagli tecnici) alle equazione di Hartree o HF. É importante sottolineare come gli autovalori \mathcal{E}_i siano introdotti semplicemente come moltiplicatori di Lagrange per garantire l'ortonormalitá degli orbitali KS, e non siano identificabili, in generale, con le energie degli elettroni singoli, nonostante gli \mathcal{E}_i siano energie dal punto di vista dimensionale. Si dimostra in modo rigoroso che solo l'autovalore piú alto ha un preciso significato fisico, essendo uguale all'energia di ionizzazione [33], mentre il significato di tutti gli altri autovalori rimane vago.

La soluzione delle equazioni é ottenuta in modo self-consistente affatto simile a quello dello schema Hartree o Hartree-Fock: partendo da un potenziale "ipotizzato" in partenza trovo n tramite la (2.2); la densità risultante entra in gioco nella determinazione di u' tramite la (2.3); posso quindi ricavare nuovamente n e così via; il procedimento termina quando la discrepanza tra potenziale di input e di output nella stessa iterazione è minore di un certo valore prefissato.

Una particolare tecnica numerica per minimizzare il funzionale dell'energia é implementato nella tecnica di Car e Parrinello, discussa in [34]

SCHEMA DI KOHN E SHAM: OSSERVAZIONI

- Uno dei punti cardine della teoria è basato sull'assunzione che *esista* un sistema di riferimento ausiliario $H' = T' + U'$ in cui $T'[n]$ ha la semplice forma data dalla (2.4) anzichè la più generale

$$T[n] = \langle \psi | \nabla^2 | \psi \rangle$$

Cioè sia formato da particelle non interagenti ($f_i = 1$ per N orbitali, $f_i = 0$ per i restanti orbitali).

É possibile dimostrare che tale schema è corretto, ossia esiste una rappresentazione non interagente della densità di stato fondamentale, se questa appartiene all'ensemble ν - *representable*.

- Le equazioni di KS (2.2) hanno la stessa forma delle equazioni di Hartree, ma contengono un potenziale locale più generale. Le equazioni di Hartree-Fock invece contengono un potenziale non locale e non possono essere considerate caso particolare delle (2.2).
- Come già sottolineato, il problema centrale dello schema KS é la determinazione di v_{xc} (o di E_{xc}). Se tale termine fosse noto avremmo la soluzione esatta del problema (sia in termini di n che di E). Le tecniche

di approssimazione del termine di scambio e correlazione, trattate dal prossimo paragrafo, rappresentano una parte di attuale e vivo interesse nella fisica della materia condensata.

2.4 LOCAL DENSITY APPROXIMATION

La prima e più semplice approssimazione per l'energia di scambio e correlazione è rappresentata dall'approssimazione a densità locale (LDA). Essa consiste nell'approssimare, nel calcolo dell'energia (o del potenziale), la dipendenza funzionale di E_{xc} dalla densità in una dipendenza dal valore locale della densità stessa. Cioè :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\mathcal{E}_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Inoltre si assume che \mathcal{E}_{xc} sia l'energia di scambio e correlazione *per elettrone* di un gas omogeneo di elettroni. Quindi, l'approssimazione LDA è esatta per il gas di elettroni, e ci si aspetta che sia accurata nel caso di sistemi in cui la densità elettronica varia lentamente al variare delle coordinate spaziali, oppure nel caso in cui le interazioni elettrone-elettrone siano schermate efficacemente. Una misura della validità di queste assunzioni è data dal parametro adimensionale $\frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$: piccoli valori di questa quantità indicano un sistema a bassa inomogeneità e quindi buona affidabilità dell'approssimazione LDA.

Supponiamo adesso che sia possibile separare $\mathcal{E}_{xc}(n)$ in parte di scambio e parte di correlazione :

$$\mathcal{E}_{xc}(n) = \mathcal{E}_x(n) + \mathcal{E}_c(n) \quad (2.10)$$

La parte di scambio dell'energia di scambio e correlazione è stata ricavata per la prima volta da Dirac (1930) :

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [n(\mathbf{r})]^{4/3}d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Per quanto riguarda la parte di correlazione $\mathcal{E}(n)$, è stato possibile trovare delle formule che interpolassero i numerosi risultati di teorie analitiche e semi-analitiche [35] oppure ottenuti usando tecniche numeriche (utilizzando soprattutto QMC). Un esempio di formula di interpolazione spesso utilizzata è quella di Perdew-Zunger [36] :

$$\mathcal{E}_c^{P-Z}(n) = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s \geq 1$$

$$\mathcal{E}_c^{P-Z}(n) = (0.0311 + Cr_s) \ln r_s - 0.048 + Dr_s \quad r_s < 1$$

i valori di C e D vengono determinati imponendo la continuità in $r_s = 1$ per \mathcal{E}_c e per il corrispondente potenziale di correlazione $\mu_c = \left(1 - \frac{r_s}{3} \frac{d}{dr_s}\right) \mathcal{E}_c$. Gli altri valori sono stati determinati mediante fit alle simulazione QMC di Ref [37]. Un'altra buona approssimazione è quella di Vosko-Wilk-Nusair [38], che analizza in dettaglio anche il termine di spin (vedi prossimo paragrafo).

METODO X_α COME CASO PARTICOLARE DELLA LDA Slater nel 1951 (quindi ben prima dei teoremi basati sul DFT) propose una semplificazione del metodo Hartree-Fock: sostituiva cioè il potenziale non locale che compare nelle note equazioni con il potenziale *locale*

$$v_{x\alpha} = -\frac{3}{2}\alpha \left[\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad (2.12)$$

dove il parametro α originariamente valeva 1. Si può notare come ignorando la correlazione nel metodo KS-LDA il potenziale risultante è proporzionale al $v_{x\alpha}$ della (2.12). Precisamente differenziando la (2.9) rispetto a n ottengo

$$v_x^{LDA}(n) = -\left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r})\right)^{1/3}$$

a quale coincide con la (2.12) ponendo $\alpha = 2/3$. La tabella I mostra dei risultati ottenuti utilizzando i due diversi valori del parametro α . La possibile ambiguità sul valore che tale parametro deve assumere è risolta considerando

TABELLA I. Energie degli atomi calcolati con metodi differenti (unità atomiche) Ref [4].

Atomo	X_α ($\alpha = \frac{2}{3}$)	X_α ($\alpha = 1$)	LDA	HF	Esperimento
He	-2.72	-2.70	-2.83	-2.86	-2.90
Li	-7.17	-7.15	-7.33	-7.43	-7.48
Ne	-127.49	-127.38	-128.12	-128.55	-128.94
Ar	-524.51	-524.35	-525.85	-526.82	-527.60

quest'ultimo come parametro aggiustabile (ad esempio mediante fit a quantità sperimentali). Il vantaggio di questo metodo è quello di richiedere uno sforzo computazionale molto minore rispetto al metodo Hartree-Fock, senza peraltro pagare troppo in accuratezza. Lo svantaggio é rappresentato dalla necessità di disporre di dati sperimentali per decidere il valore di α .

LDA E HARTREE-FOCK. Come avevamo accennato nell'introduzione, verificiamo (vedi tabella I) come il metodo LDA dia risultati meno accurati del metodo Hartree-Fock per quanto riguarda le energie totali degli atomi. L'utilizzo della (2.11) per il termine di scambio trascura almeno il 10% dell'energia di scambio HF. Questa è la maggiore fonte di errore del metodo, in quanto l'inclusione del termine di correlazione (molto piccolo) non può portare importanti benefici.

É interessante notare come, se si assume il parametro adimensionale $\nabla\rho/\rho^{4/3}$ come misura della inomogeneità del sistema, la regione *problematica* per la LDA nel caso degli atomi sia la coda della densità elettronica, e non la regione vicino al nucleo, dove l'alta densità degli elettroni piú che compensa gli elevati gradienti.

Inoltre da piú di vent'anni, sono in atto continui miglioramenti della DFT che hanno portato ad approssimazioni abbondantemente superiori alla LDA.

2.5 SPIN DENSITY APPROXIMATION

Una immediata generalizzazione della LDA può farsi considerando lo spin \hat{s} degli elettroni come ulteriore variabile che entra in gioco nel funzionale di HK (ricordiamo che gli elettroni sono soggetti al principio di esclusione). Il modo più semplice di fare questo è pensare il nostro sistema di N elettroni interagenti (finora soggetti al solo potenziale elettrostatico esterno) soggetti anche ad un campo magnetico vettoriale. La presenza di un campo \mathbf{B} introduce un nuovo fattore nell'Hamiltoniano del sistema che adesso diventa:

$$H = T + V_{e-e} + \sum_i w(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{s}_i$$

dove $\beta_e = e\hbar/2mc$ Con le posizioni

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad e \quad \hat{m}(\mathbf{r}) = -2\beta_e \sum_i \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

e scegliendo l'asse z come orientazione del campo [$|\mathbf{B}| = b(\mathbf{r})$] si avrà per l'energia di stato fondamentale

$$E_0 = \text{Min}_{[\psi \in \Psi]} \left[\langle \psi | T + V_{e-e} + \sum_i w(\mathbf{r}_i) \cdot s_z(i) | \psi \rangle \right]$$

$$= \text{Min}_{[n^\alpha, n^\beta]} \left[F[n^\alpha, n^\beta] + \int d\mathbf{r} \left[(w(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r})) n^\alpha(\mathbf{r}) + (w(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r})) n^\beta(\mathbf{r}) \right] \right]$$

dove α, β indicano le due componenti di s_z e :

$$n^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i,s}^{N_\alpha} f_{i,\alpha} |\psi_{i,\alpha}(\mathbf{r})|^2$$

$$n^\beta(\mathbf{r}) = \sum_{i,s}^{N_\beta} f_{i,\beta} |\psi_{i,\beta}(\mathbf{r})|^2$$

Tramite la condizione di orto-normalizzazione

$$\int \psi_{i,s}^*(\mathbf{r}) \psi_{j,s'}(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \delta_{ss'}$$

ed applicando nuovamente il metodo dei moltiplicatori di Lagrange per ottenere le eq. di Kohn e Sham :

$$\hat{h}^\alpha \psi_{i,\alpha}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^\alpha \right] \psi_{i,\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon'_{i,\alpha}}{f_{i,\alpha}} \psi_{i,\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\alpha} \psi_{i,\alpha}(\mathbf{r})$$

$$\hat{h}^\beta \psi_{i,\beta}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^\beta \right] \psi_{i,\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon'_{i,\beta}}{f_{i,\beta}} \psi_{i,\beta}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\beta} \psi_{i,\beta}(\mathbf{r})$$

con

$$v_{eff}^\alpha = w(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta n^\alpha(\mathbf{r})}$$

La teoria S-P-DFT (spin-polarized-DFT) così implementata mostra due importanti miglioramenti nei confronti della S-C-DFT (spin-compensated-DFT):

- Il primo ovvio vantaggio della S-P-DFT è la possibilità di descrivere sistemi a molti elettroni in presenza di un campo magnetico. Inoltre è possibile includere effetti relativistici, interazioni spin-orbita, ecc.
- Il secondo punto di forza, forse più importante, risiede nelle applicazioni in assenza di campi magnetici esterni. È noto che alcuni sistemi (per esempio gli atomi a shell aperta o i solidi paramagnetici) presentano polarizzazione spontanea in assenza di campo applicato. Per tali sistemi un'approssimazione per $E_{xc}[n^\alpha, n^\beta]$ porta ad una descrizione del sistema reale molto migliore di quanto sia in grado di fare una approssimazione di $E_{xc}[n]$.

LOCAL SPIN DENSITY APPROXIMATION (LSDA). In LDA l'energia di scambio e correlazione è approssimata localmente dai risultati di un gas omogeneo di elettroni *spin-compensated*. Una migliore approssimazione è fornita con l'utilizzo della LSDA nella quale per $E_{xc}^{LSDA}[n^\alpha, n^\beta]$ prendiamo i risultati di un gas omogeneo di elettroni *spin-polarized*.

Come nella LDA è possibile separare parte di scambio e parte di correlazione, così nella LSDA :

$$E_{xc}[n^\alpha, n^\beta] = E_x[n^\alpha, n^\beta] + E_c[n^\alpha, n^\beta]$$

Ricordando l'espressione di Dirac per la parte di scambio di E_{xc} :

$$E_x^{LSDA}[n^\alpha, n^\beta] = 2^{1/3} C_x \int \left[(n^\alpha)^{4/3} + (n^\beta)^{4/3} \right] d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Definendo la polarizzazione del sistema come $\zeta = (n^\alpha - n^\beta)/n$, posso riscrivere la (2.13) :

$$\begin{aligned} E_x^{LSDA}[n^\alpha, n^\beta] &= \frac{1}{2} C_x \int n^{4/3} \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] d\mathbf{r} \\ &= \int n \mathcal{E}_x(n, \zeta) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.14)$$

con

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_x(n, \zeta) &= \mathcal{E}_x^0(n) + [\mathcal{E}_x^1(n) - \mathcal{E}_x^0(n)] f(\zeta) \\ f(\zeta) &= \frac{1}{2} (2^{1/3} - 1)^{-1} \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2 \right] \\ \mathcal{E}_x^0(n) = \mathcal{E}_x(n, 0) &= C_x n^{1/3} \quad e \quad \mathcal{E}_x^1(n) = \mathcal{E}_x(n, 1) = 2^{1/3} C_x n^{1/3} \end{aligned}$$

Non è invece possibile decomporre a priori il termine di correlazione $E_c[n^\alpha, n^\beta]$ in contributi di spin differenti ne' tantomeno è possibile trovare una forma chiusa del tipo :

$$E_c^{LSDA}[n^\alpha, n^\beta] = \int n \mathcal{E}_c(n, \zeta) d\mathbf{r}$$

Esistono però delle forme semi-empiriche che riproducono i risultati di calcoli numerici per il gas di elettroni con polarizzazione di spin i dettagli delle quali possono essere trovati in Vosko, Wilk, Nusair [38]

MULTIPLIETTI. Si è detto qui sopra che la teoria LSDA rappresenta un miglioramento sensibile della teoria LDA per sistemi con polarizzazione spontanea di spin. Tuttavia è importante sapere che anche lo schema LSDA

rappresenta un'approssimazione con limiti in alcuni casi evidenti. Uno dei problemi della DFT-LSDA è il calcolo delle strutture di multipletto. Si possono cioè incontrare, ad esempio negli atomi, notevoli discrepanze tra i risultati sperimentali e quelli previsti dalla teoria, anche di carattere qualitativo. Due esempi, l'uno opposto all'altro, si hanno nel calcolo della densità elettronica dell'He nella configurazione eccitata $1s2s$: livelli che dovrebbero essere degeneri come ${}^3S(M_S = 0)$ e ${}^3S(M_S = 1)$ si trovano invece separati da un gap di 1.82 eV se valutati nello schema DFT-LSDA; nello stesso schema i livelli ${}^3S(M_S = 0)$ e 1S , che corrispondono a diversi valori dello spin totale, hanno invece identica densità e densità di spin. Tali deviazioni quindi sono dovute al fatto che gli stati DFT, se utilizziamo un singolo determinante, non sono necessariamente autostati di \hat{L}^2 e \hat{S}^2 . La descrizione dei multipletti richiede generalmente una combinazione lineare di determinanti corrispondenti a valori di s diversi e quindi non computabili con efficienza nello schema DFT-LSDA; questo non è più vero se introduciamo una funzione d'onda con la giusta simmetria, cioè con il giusto numero di determinanti, i cui coefficienti rispettano ben determinate regole. L'utilizzazione di un solo determinante porta a delle difficoltà di tipo operativo (alcuni problemi sono connessi al numero di determinanti e al numero di multipletti) ma anche di tipo concettuale, richiedendo una generalizzazione della DFT a stati di simmetria mista [39] .

Osservazione. Quando al sistema è applicato un campo magnetico o più semplicemente quando si ha a che fare con sistemi come ferromagneti o atomi a shell aperta, si manifesta allo stato fondamentale una densità di spin e una *densità di corrente*. Quest'ultimo termine è stato storicamente ignorato, mentre in dettaglio è stata trattata la densità di spin all'interno della già citata Spin-Density-Functional-Theory. L'approccio SDFT è giustificato se il termine di corrente dà un contributo trascurabile al funzionale dell'energia,

ma questo naturalmente non è vero a priori, e non sempre giustificato in pratica. L'inadeguatezza formale della LSDA è evidente dal fatto che tale schema non è invariante per trasformazioni di gauge. L'introduzione del termine di corrente è stato effettuato formulando la cosiddetta *Current- and Spin-Density-Functional-Theory* ad opera di Vignale e Rasolt [40] [41], la quale prende in esame, risolvendolo, anche il problema della gauge-invarianza della teoria.

2.6 GRADIENT CORRECTION

L'idea alla base del metodo *gradient correction* è quella di migliorare la LDA introducendo termini che possano tenere conto della disomogeneità di un sistema di elettroni. I primi risultati soddisfacenti furono ottenuti da Weizsacker con le sue correzioni all'eq. di Thomas-Fermi-Dirac [4]. Nell'ambito della DFT-KS tali approssimazioni riguardano il termine di scambio e correlazione; scritta pertanto l'espressione di E_{xc} approssimata:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n \mathcal{E}_{xc}(n, \nabla n)$$

si cercano forme per l'energia di scambio e correlazione locale che migliorino i risultati ottenibili con la LDA. Occorre però osservare come non esistano metodi sistematici di sviluppo per il termine \mathcal{E}_{xc} ; una espansione in serie di potenze di ∇n non è detto che converga, e tanto meno che offra un risultato affidabile limitando la somma a pochi termini (si veda, per esempio la Ref. [42]). Si ricorre pertanto a tecniche semi-empiriche oppure si considerano pochi termini di uno sviluppo di $\mathcal{E}_{xc}(n, \nabla n)$ e si cerca di determinare i coefficienti imponendo il verificarsi di certe condizioni fisiche. Un esempio è la formula di Perdew [43] per il termine di scambio, (lo scambio rappresenta la fonte di maggior errore):

$$E_x^{GGA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d\mathbf{r} n^{4/3} F(s)$$

$$\text{con } s = \frac{\nabla n}{2k_F n} \quad e \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$F(s) = \left(1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6\right)^{1/15}$$

A parte queste apparenti difficoltà nell'impostazione teorica del metodo, l'utilizzo della GGA, specie nelle sue formulazioni più recenti (vedi Tabella II), ha portato notevoli miglioramenti nella determinazione dell'energia totale degli atomi e quindi anche nell'energia di atomizzazione, uno dei punti deboli

della LDA. La formulazione più recente (MGGA), descritta da un articolo in via di pubblicazione [6], sembra rappresentare un significativo miglioramento rispetto a tutte le ricette precedenti.

TABELLA II. Parametri di legame per dimeri di elementi della classe IIA, calcolati in LDA e in alcuni schemi GGA (LM=Langreth e Mehl, BP=Becke e Perdew). Confronto con i risultati sperimentali. Ref. [44]

Dimeri	Metodo	r_e (u.a.)	D_e (eV)	ω_e (cm^{-1})
Be ₂	LDA	4.46	0.60	383.5
	LM	4.63	0.44	350.1
	BP	4.55	0.39	350.6
	Esperimento	4.66	0.11	223.4
Mg ₂	LDA	6.30	0.24	124.0
	LM	6.55	0.14	113.4
	BP	6.73	0.09	89.0
	Esperimento	7.35	0.05	51.1
Ca ₂	LDA	7.67	0.28	88.5
	LM	8.07	0.17	72.0
	BP	8.08	0.13	72.2
	Esperimento	8.08	0.13	64.9
Sr ₂	LDA	8.20	0.27	55.3
	LM	8.46	0.22	51.6
	BP	8.51	0.15	47.6
Ba ₂	LDA	8.52	0.39	48.9
	LM	8.67	0.33	45.4
	BP	8.59	0.29	46.4

2.7 SELF-INTERACTION-CORRECTION

L'Hamiltoniano manybody di un sistema composto da elettroni e ioni contiene solo interazioni di tipo coulombiano. Nella somma tra coppie di particelle interagenti, naturalmente viene omessa l'interazione di ciascuna particella con se stessa, che darebbe un contributo spurio e divergente. Tale assenza di self-interaction deve essere riprodotta dal funzionale DFT esatto, che fornisce l'energia E_0 di ground state esatta. Teorie approssimate possono essere o non essere esenti da self-interaction. Nella approssimazione HF, ad esempio, compaiono termini di self-interaction sia nella parte elettrostatica che nella parte di scambio. I due termini hanno segno opposto, e si cancellano esattamente. L'approssimazione HF, quindi, è esente da self-interaction. Tale proprietà non è condivisa dalle comuni approssimazioni DFT. Si può verificare facilmente, per esempio, che nella approssimazione LDA o LSDA, la cancellazione delle self-interactions, contenute nella parte elettrostatica e nella parte di cambio e correlazione, è solo parziale. Questa fonte di errore si ripercuote soprattutto nella determinazione delle energie totali, mentre le differenze di energia sono meno sensibili per cancellazione d'errori. È importante notare che la self-interaction in LDA o LSDA può essere particolarmente importante per sistemi di piccole dimensioni, mentre si annulla identicamente in sistemi estesi. Per questo motivo, la self-interaction è stata sovente considerata l'origine della mediocre stima delle energie totali degli atomi da parte della LDA (o LSDA), che pur fornisce buoni parametri strutturali per buona parte dei solidi e delle molecole.

Per superare questo problema, Perdew e Zunger proposero nel 1981 la loro ricetta [36], nota come Self-Interaction Correction (SIC). L'idea è di cercare una correzione alla LDA (o LSDA) in modo tale che il potenziale sia nullo se il sistema è composto da un solo elettrone. Questo porta ad identificare

la self-interazione dell'elettrone nell'orbitale di KS i di spin σ , con³

$$\delta_{i,\sigma} = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_{i,\sigma}(\mathbf{r})n_{i,\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}^{LSDA}(n_{i,\sigma}, 0)$$

che suggerisce di adottare :

$$E^{SIC} = E^{LSDA}[n \uparrow, n \downarrow] - \sum_{i,\sigma} \delta_{i,\sigma}$$

Così la E^{SIC} rappresenta l'energia corretta per l'orbitale i con spin σ . Le equazioni di KS diventano :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_{i,\sigma}^{SIC}(\mathbf{r}) \right] \phi_{i,\sigma} = \sum_j \lambda_{ij}^\sigma \phi_{j,\sigma}$$

dove $V(\mathbf{r})$ è il potenziale efficace che entra in gioco nella LSDA.

Dalla Tabella III si evince come l'utilizzo della SIC migliori sensibilmente i risultati LSDA per gli atomi, almeno per quanto concerne l'energia di scambio, l'energia di correlazione e quindi l'energia totale. Il metodo non è altrettanto efficiente nel calcolo delle energie di ionizzazione, di trasferimento di carica o nella valutazione delle distanze di legame [45].

2.8 ADIABATIC CONNECTION

Abbiamo visto nel paragrafo 1.4 come la LDA possa condurre a risultati tutto sommato soddisfacenti anche quando il sistema, come nel caso degli atomi, presenti un profilo di densità ben lontano dall'essere omogeneo. Questo fatto può essere spiegato tramite la *Adiabatic Connection* [4], la quale inoltre apre la strada ad una serie di approssimazioni alternative (ed in qualche modo migliori) alla LDA stessa e stabilisce una relazione con i metodi di indagine QMC che verranno discussi nel capitolo successivo. La realizzazione di ciò

³L'identificazione della self-interaction di un elettrone interagente con altri elettroni con il termine $\delta_{i\sigma}$ è meno ovvia di quanto potrebbe sembrare.

TABELLA III. Energie (eV) di scambio (tra parentesi), confrontate con risultati HF, ed energie di correlazione, confrontate con dati sperimentali, di alcuni atomi. Valori presi da [36], quando non espressamente indicato.

Atomo	LSDA	LSDA-SIC	Esper.(Ref. [10])	HF (Ref. [11])
H	-0.6 (-6.9)	-0.0 (-8.5)	-0.0	(-8.5)
He	-3.0 (-23.2)	-1.5 (-27.9)	-1.1	(-27.9)
Ne	-19.9 (-297.6)	-11.4 (-337.8)	-10.4	(-329.5)
Ar	-38.4 (-755.8)	-22.3 (-842.4)	-19.9	(-821.3)

passa attraverso la riscrittura dell'energia E_{xc} , interpretata come interazione tra la densità elettronica $n(\mathbf{r})$ e \bar{n}_{xc} , buca di scambio e correlazione. Il punto chiave è l'introduzione di una famiglia di sistemi, tutti con la stessa densità elettronica, ma con interazione elettrone-elettrone moltiplicata per un fattore $\lambda \in [0, 1]$. La variazione dell'interazione e-e è compensata da una corrispondente variazione del potenziale esterno, che quindi dipenderà da λ . In corrispondenza di tale famiglia di sistemi, si introduce una famiglia di funzionali $F_\lambda[n]$, con n appartenente alla classe $N - electron$, $N - representable$:

$$F_\lambda[n(\mathbf{r})] = \text{Min}_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle = \langle \psi_n^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{e-e} | \psi_n^\lambda \rangle$$

Poichè tale minimo esiste sempre (Lieb) [28] si può dimostrare:

$$\tilde{E}_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}) \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \quad (2.15)$$

con

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_2)\bar{h}_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) \quad e \quad \int_0^1 d\lambda n_2^\lambda = \bar{n}_2 = \frac{1}{2}n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)[1 + \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$$

Vediamo quindi, che l'energia di correlazione è legata al modo in cui gli elettroni si dispongono gli uni attorno agli altri, come intuitivamente ci saremmo aspettati. La relazione tra E_{xc} e la struttura degli elettroni, però, non passa per le funzioni di distribuzione radiale elettrone-elettrone del sistema in esame, ma coinvolge la media di tali funzioni rispetto all'accoppiamento λ tra gli elettroni nell'intervallo $[0,1]$.

La (2.15) ha due importanti conseguenze. La prima è una regola di somma che deve essere soddisfatta dalla DFT:

$$\int \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (2.16)$$

e pertanto può essere sfruttata come test per stabilire il grado di bontà delle approssimazioni fatte sull'energia di scambio e correlazione. La seconda osservazione riguarda la dipendenza di E_{xc} dalla buca di scambio e correlazione: tale dipendenza è soltanto sulla media sferica di n_{xc} , cioè

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int_0^\infty ds \cdot 4\pi s n_{xc}^{SA}(\mathbf{r}, s)$$

con $s = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ e

$$n_{xc}^{SA}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{4\pi} \int_\Omega \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.17)$$

- Riprendiamo lo schema DFT-LDA. La formula (2.9) corrisponde a scegliere

$$n_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1)\bar{h}_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; n(\mathbf{r}_1))$$

dove $\bar{h}_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; n)$ è la funzione di correlazione di coppia di un gas di elettroni interagenti, uniforme con densità n . Quindi la

$$\mathcal{E}_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} n_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

mostra che : a) la n_{xc}^{LDA} è sfericamente simmetrica b) la n_{xc}^{LDA} obbedisce alla regola di somma (2.16). In tal senso trovano parziale giustificazione molti brillanti risultati della LDA.

- L'approssimazione a densità locale è soltanto un particolare modo di scegliere \bar{h}_0 per ottenere E_{xc} . Altre scelte sono possibili, tra le quali possiamo menzionare la Weighted Density Approximation (WDA) [46] [47]. Sia infatti :

$$n_{xc}^{WDA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_2)\bar{h}_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; \tilde{n}(\mathbf{r}_1)) \quad (2.18)$$

con

$$\int n_{xc}^{WDA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2 = \int n(\mathbf{r}_2)\bar{h}_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; \tilde{n}(\mathbf{r}_1)) = -1$$

la WDA per l'energia di scambio e correlazione si ha inserendo la (2.18) nella (2.15).

La tecnica WDA, benchè abbia compiuto significativi miglioramenti nel calcolo dell'energia (soprattutto la parte di scambio), è piuttosto complessa ed è stata raramente implementata; ciò è in parte dovuto alla non-località del funzionale $E_{xc}^{WDA}[n]$.

Nell'ambito della presente tesi, la adiabatic connection ha interesse soprattutto perchè mette in luce un ulteriore legame diretto tra la DFT e il QMC: la tecnica più accurata per valutare la \bar{n}_{xc} è rappresentata proprio dal QMC, e la connessione è discussa ed implementata in lavori recenti [48].

Capitolo 3

Quantum Monte Carlo

Fino agli inizi degli anni ottanta gli unici metodi utilizzati per calcoli molto accurati di proprietà molecolari (energie di legame, densità elettronica, stati eccitati, proprietà spettroscopiche, ecc.) erano il Configuration Interaction (CI) e la teoria delle perturbazioni manybody, rappresentata soprattutto dal metodo *coupled clusters*, discusso in Ref. [50]. Un approccio completamente differente, che proprio in quegli anni vedeva la sua affermazione, è costituito dal Quantum Monte Carlo (QMC). L'introduzione di questa nuova tecnica ha rappresentato un'importante alternativa ai vecchi metodi sopra citati. A differenza del CI, ad esempio, che si basa su una rappresentazione completa della funzione d'onda manybody, il QMC fornisce le proprietà del sistema tramite un campionamento statistico basato su una funzione di distribuzione non necessariamente espressa da una forma analitica semplice. Da un punto di vista operativo ciò si traduce in un tempo computazionale notevolmente minore. Infatti nel CI la funzione d'onda è espansa in determinanti di Slater a singola particella e quindi il tempo computazionale T dipende dal numero N di elettroni in modo esponenziale [49] (a ciò si dovrebbe aggiungere che sovente il prefattore dell'esponenziale è estremamente alto, ciò corrispondendo ad una convergenza molto lenta). Nel QMC invece questa dipendenza è

una legge di potenza del tipo $T \propto N^\delta$ con $1 \leq \delta \leq 4$ [49]. Tale vantaggio del QMC nel trattare sistemi con molti elettroni è parzialmente compensato dalla difficoltà del metodo ad ottenere alte accuratèzze, poichè l'errore statistico implicito in una procedura di tipo MC diminuisce solo lentamente con l'estendersi del campionamento. Vantaggi e svantaggi del QMC saranno discussi ulteriormente più avanti. Anticipiamo che esistono più varianti del metodo QMC, le principali tra queste sono:

- Il Variational MC e il Diffusion MC, ristrette all'analisi dello stato fondamentale.
- Il path-integral MC, che permette di introdurre effetti termici.

I metodi QMC verranno trattati (VMC e DMC) dettagliatamente nei prossimi paragrafi; possiamo qui tracciare le caratteristiche generali del metodo.

1. Il tempo computazionale T dipende dal numero di elettroni tramite una legge di potenza con esponente non molto elevato.
2. È possibile, in linea di principio, investigare proprietà dinamiche del sistema (si veda Ref. [51]).
3. È possibile calcolare, oltre l'energia, altre importanti quantità come quelle ottiche, geometriche, ecc.
4. Oggetto di studio sono sia i sistemi isolati che i sistemi estesi.
5. Il grado di accuratezza è spesso paragonabile al grado di accuratezza chimica (solitamente definito come $1Kcal/mole$ o $\sim 1/20eV$).

3.1 VARIATIONAL MC

La connessione tra la meccanica quantistica di sistemi a molti corpi e i metodi standard della meccanica statistica è stabilita dal fatto che entrambi questi

campi hanno come problema comune la valutazione di integrali a molte dimensioni.

In particolare, in meccanica quantistica, la misura di una osservabile viene ricavata mediante la generica operazione di media :

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

che nella rappresentazione delle coordinate si ottiene mediante :

$$\langle O \rangle = \frac{\int d\mathbf{R} \psi^*(\mathbf{R}) \hat{O} \psi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi^*(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R})}$$

Tale espressione può facilmente essere riscritta come media su di una distribuzione di probabilità:

$$\langle O \rangle = \frac{\int d\mathbf{R} \psi^*(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R}) \left(\frac{\hat{O} \psi(\mathbf{R})}{\psi(\mathbf{R})} \right)}{\int d\mathbf{R} \psi^*(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R})}$$

poichè

$$\frac{\psi^*(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi^*(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R})}$$

è ovviamente definita non negativa e normalizzata. Questo problema è risolto in meccanica statistica usando il metodo Metropolis [52] che si basa su di un algoritmo di accettazione/rifiuto di mosse casuali per le particelle. Tale tecnica è immediatamente trasferibile al problema del sistema quantistico purchè si specifichi una funzione d'onda *di prova* (trial wave function, twf) che ci permette di calcolare la distribuzione di probabilità $P(\mathbf{R})$

$$P(R) = \frac{|\psi_T(R)|^2}{\int dR |\psi_T(R)|^2} = \text{funzione di distribuzione}$$

Nel Variational MC (VMC) viene scelta la twf al fine di minimizzare il valore di aspettazione dell'energia locale, in quanto

$$E = \langle E_L(R) \rangle = \left\langle \frac{\hat{H} \psi_T(R)}{\psi_T(R)} \right\rangle \geq E_0$$

per il principio variazionale di Ritz.

Più precisamente vengono introdotti parametri numerici nella funzione d'onda, che vengono via via aggiustati per ottimizzare l'energia E .

Dal punto di vista dell'implementazione numerica, l'integrale sopra riportato, è discretizzato su di un insieme M di punti e il valore d'aspettazione dell'energia è dato da:

$$E = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{\widehat{H}\psi_T(R_i)}{\psi_T(R_i)}$$

dove gli R_i sono i punti campionati dalla distribuzione $P(R)$. Una procedura per ottenere una funzione d'onda ottimizzata e minori errori statistici in calcoli QMC può essere quella di minimizzare la *varianza* dell'energia locale, cioè le sue fluttuazioni, anzichè il valore dell'energia stessa:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^M \left[\frac{\widehat{H}\psi_T(R_i)}{\psi_T(R_i)} - E_T \right]^2 P(R_i)$$

Osservazione: La condizione $\sigma \rightarrow 0$ è equivalente alla richiesta che ψ_T sia una autostato di \widehat{H} . La procedura converge allo stato fondamentale se la funzione ψ_T ha la simmetria giusta, ed è sufficientemente prossima alla funzione d'onda di stato fondamentale. Di solito, la scelta di una buona funzione d'onda è guidata da calcoli DFT o HF.

L'esperienza ha mostrato (vedere Ref. [53]) che l'ottimizzazione delle funzioni d'onda può essere effettuata su di un campionamento relativamente piccolo dello spazio delle fasi; sovente alcune migliaia di punti $\{\mathbf{R}_i\}$ nello spazio delle fasi sono sufficienti per determinare funzioni d'onda con 90-100 parametri. La richiesta di un basso numero di configurazioni, che si traduce in un tempo computazionale piccolo, non è l'unico vantaggio che si ottiene minimizzando σ^2 anzichè $E_L(R)$; tra gli altri vi è la possibilità di trattare stati eccitati così come viene trattato lo stato fondamentale (basta utilizzare la simmetria dello stato eccitato nella funzione d'onda trial).

Funzione d'onda di prova L'efficacia dei metodi QMC dipende in modo cruciale dalla qualità delle funzioni di trial. Una forma tra le più utilizzate per la twf è costituita da una combinazione lineare di determinanti di Slater di orbitali a singola particella, per un fattore che tiene conto degli effetti a molti corpi, noto come fattore di Jastrow [54] :

$$\psi_T = \sum_{n=1}^{N_{det}} \left(d_n D_n^+ D_n^- \right) \cdot J(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Una caso semplice consiste in un solo prodotto di determinanti ed una fattore di Jastrow contenente effetti a due corpi:

$$\psi_T = D^+ D^- \prod_{i < j}^N e^{v_{ij}(r_{ij})}$$

Funzioni variazionali di questo tipo sono state usate, per esempio, per studi estesi del gas omogeneo di elettroni [37] [55] [56]. In particolare nelle due ref. più recenti, si é usato:

$$v_{ij}(r_{ij}) = \bar{v}_{ij}(r) + A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r^2}$$

con

$$\bar{v}_{ij} = \begin{cases} \frac{a_{ij} r}{1+b_{ij} r} + S_{ij} & r < R_C \\ \sum_{k=0}^N \beta_k (r - R_B)^k & R_B < r < R_{MAX} \\ 0 & r > R_{MAX} \end{cases}$$

La parte a corto raggio di \bar{v} è stata talvolta estesa a funzioni di Padè (rapporti di polinomi) più generali. Tutti i coefficienti che compaiono nell'equazione dipendono dallo spin relativo ($\uparrow\uparrow$ o $\uparrow\downarrow$) degli elettroni i e j . I coefficienti a_{ij} sono determinati dalla cosiddetta *cusp condition* [57] che equivale ad imporre che l'energia locale non diverga quando due elettroni si sovrappongono. Questa condizione fissa $a = 0.25$ per elettroni di egual spin, e $a = 0.5$ per elettroni di spin opposto.

I parametri b_{ij} , s_{ij} , A_{ij} , α_{ij} , R_C sono parametri variazionali, mentre R_{MAX} é imposto dalla dimensione del sistema simulato (tipicamente alcune centinaia di elettroni); i β_{ij}^k sono scelti in modo da soddisfare le condizioni al contorno, ed, in particolare, per assicurare la continuit  della funzione d'onda e della derivata prima.

La procedura di ottimizzazione pu  essere sintetizzata nei seguenti punti:

- Partendo con un set trial di parametri variazionali si esegue un run QMC (circa 20000 steps per elettrone) durante il quale si seleziona una piccola popolazione di configurazioni indipendenti;
- Mantenendo ora fissata tale popolazione si inizia l'ottimizzazione dei parametri attraverso la routine VMC (questa fase pu  essere particolarmente lenta, in quanto la dipendenza di σ^2 dai parametri é altamente non lineare).
- Ottenuta la funzione d'onda ottimizzata si esegue un altro run di equilibrio (~ 50000 steps x elettrone).

Il numero di steps a cui si fa riferimento   solo indicativo. Nei conti presentati nei capitoli successivi, abbiamo usato runs molto pi  lunghi al fine di ottenere risultati accurati.

Nel caso del gas di elettroni, le funzioni d'onda cos  ottimizzate rappresentano un importante miglioramento rispetto alle soluzioni HF, recuperando ben oltre il 90% dell'energia di correlazione del sistema (discuteremo pi  avanti come stimare l'energia di correlazione esatta). I conti VMC qui illustrati per il caso del gas omogeneo di elettroni richiedono una quantit  modesta di sforzo computazionale, quantificabile in un paio di giorni di CPU su di una workstation di media potenza.

3.2 DIFFUSION MC

A differenza del VMC, nel Diffusion MC (DMC) il risultato finale non è strettamente limitato alla qualità della funzione di trial, sebbene ne dipenda la sua efficienza computazionale, e, soprattutto, ne sia ancora influenzato tramite la scelta dei nodi, come vedremo tra poco. Nel DMC viene creato un algoritmo che campiona la wf virtualmente *esatta*, soggetta soltanto agli errori statistici. Tutte le proprietà di interesse allora sono ottenute come valori di aspettazione dei rispettivi operatori. Nel DMC la wf di partenza si propaga nel tempo immaginario e ciò corrisponde ad un processo di diffusione nello spazio delle configurazioni. Punto di partenza è, posto $t = it$, quello di scrivere l'equazione di Schrödinger nel tempo immaginario:

$$(H - E_T)\phi(\mathbf{R}, t) = \left[-D\nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{R}) - E_T \right] \phi(\mathbf{R}, t) = -\frac{\partial \phi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

con $D = \frac{\hbar^2}{2m}$ e $E_T = \text{shift di energia (rispetto allo zero)}$.

Se $\{\phi_i(\mathbf{R}), i = 0, 1, \dots\}$ sono le autofunzioni di H , in ordine di energia crescente, allora l'evoluzione temporale di una qualunque funzione trial è:

$$\phi(\mathbf{R}, t) = \sum_i N_i e^{-(E_i - E_T)t} \phi_i(\mathbf{R}) \quad (3.2)$$

dove $\sum_i N_i \phi_i(\mathbf{R}) = \phi(\mathbf{R}, 0)$.

Se assumiamo che $E_0 \leq E_T < E_1 < E_2 < \dots$, per $t \rightarrow \infty$ soltanto il termine con energia più bassa conserverà un peso non trascurabile nella (3.2) che così mi dà la soluzione asintotica

$$\phi(\mathbf{R}, t) = N_0 e^{-(E_0 - E_T)t} \phi_0(\mathbf{R})$$

A questo punto, per aggiustamenti successivi di E_T è possibile ottenere una soluzione stazionaria che, evidentemente, corrisponde a $E_T \simeq E_0$. La procedura qui schematizzata quindi, permette un miglioramento iterativo di ϕ

che converge a ϕ_0 , e la contemporanea determinazione di E_0 . Se nella (3.1) non ci fosse il termine $(\mathcal{V}(\mathbf{R}) - E_T)$ (*branching*) avremmo una equazione di diffusione affatto simile a quella di un moto browniano (ciò inoltre equivale al campionamento della funzione d'onda, che rappresenta l'operazione centrale del VMC); se al contrario mancasse il termine diffusivo avremmo un'equazione per processi branching (decadimento radiattivo, incremento di popolazione, ecc.).

Vediamo come si realizza in pratica tale processo.

Supponendo che $\psi(\mathbf{R})$ sia la wf a $t = 0$, possiamo generare un ensemble di sistemi distribuiti con probabilità ψ . L'evoluzione temporale di $|\psi|^2$ così corrisponderà al moto nello spazio delle configurazioni di questi sistemi (che chiameremo *walkers*) seguendo la (3.1) e cioè: il termine con il laplaciano causerà la diffusione random di questi sistemi, mentre il termine branching provvederà all'aumento/diminuzione dei walkers. Se l'ensemble fosse fatto evolvere per tempi sufficientemente lunghi avremmo una buona distribuzione di probabilità nello spazio delle fasi corrispondente alla funzione d'onda dello stato fondamentale. Vi sono però due problemi, uno di carattere pratico ed uno concettuale.

Importance Sampling. Nel corso dell'evoluzione il termine branching, in cui compare $\mathcal{V}(\mathbf{R})$ può diventare molto grande (o, al contrario, annullarsi), causando grosse fluttuazioni nel numero di walkers, con l'indesiderato effetto di rallentare la convergenza verso lo stato esatto. Un metodo computazionalmente più efficiente include il cosiddetto *importance sampling*. Consideriamo cioè l'evoluzione di una popolazione distribuita secondo la probabilità $f(\mathbf{R}, t) = \phi_0(\mathbf{R}, t)\psi_T(\mathbf{R}, t)$. Se la $\phi_0(\mathbf{R}, t)$ soddisfa la (3.1) allora si può dimostrare che la $f(\mathbf{R}, t)$ soddisfa la :

$$-\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -D\nabla^2 f(\mathbf{R}, t) + [E_L(\mathbf{R}) - E_T]f(\mathbf{R}, t) + D\nabla[f(\mathbf{R}, t)\mathbf{V}(\mathbf{R})] \quad (3.3)$$

con

$$E_L(\mathbf{R}) = \frac{H\psi_T}{\psi_T}$$

detta energia locale, e

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) = \frac{\nabla\psi_T}{\psi_T}$$

che é formalmente analoga ad una forza che agisce sui walkers.

La (3.3) è un'equazione di diffusione per la funzione densità $f(\mathbf{R}, t)$. Il termine branching è ora proporzionale a $(E_L(\mathbf{R}) - E_T)$, il quale non diverge dove $\mathcal{V}(\mathbf{R})$ diverge; anzi si richiede che ψ_T soddisfi determinate condizioni affinché $E_L(\mathbf{R})$ si mantenga il più possibile costante. Più ψ_T approssima ϕ , tanto più $E_L(\mathbf{R})$ tende a (E_0) : l'energia locale diventa indipendente da \mathbf{R} ed il termine branching (divenuto piccolo) non causerà grosse fluttuazioni nel numero di walkers.

Osserviamo adesso che appare un termine nuovo $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ detto di *drift*, in quanto impone una *velocità* alla direzione di diffusione. In regioni in cui $\psi_T(\mathbf{R})$ è piccolo (bassa probabilità), $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ è grande e quindi se qualche walker raggiunge tale regione è *spinto via* dal termine di drift.

É evidente dalle osservazioni fatte finora che l'importance sampling sarà tanto più efficiente quanto più ψ_T approssima ψ_0 all'inizio della procedura DMC.

Fixed-Node Approximation. L'esigenza di una approssimazione viene dettata dalla natura fermionica degli elettroni (funzione d'onda antisimmetrica per scambio di coordinate di due particelle). Affinchè l'interpretazione MC sia valida per l'equazione di Schrödinger, la funzione $f(\mathbf{R}, t)$ deve essere definita positiva (interpretabile come una densità di probabilità), cioè:

$$f(\mathbf{R}, t) = \phi_0(\mathbf{R}, t) \cdot \psi_T(\mathbf{R}) \geq 0$$

Perchè ciò accada si deve verificare che $sign[\phi(\mathbf{R}, t)] = sign[\psi_T(\mathbf{R})]$. Poichè le funzioni d'onda dei fermioni possono cambiare segno, si avranno regioni positive e negative separate da superfici nodali nello spazio delle configurazioni (3N-dimensionale). Per avere una densità definita positiva si richiede che i nodi di $\phi(\mathbf{R}, t)$ siano sovrapposti a quelli di $\psi_T(\mathbf{R})$ che consideriamo l'approssimazione della wf esatta. Da un punto di vista operativo, nell'algoritmo random walk, questa richiesta si traduce nell'eliminazione di quei walkers che attraversano la superficie nodale della twf. Anche in questo caso la scelta di una buona funzione d'onda ψ_T di partenza, che sperabilmente avrà nodi vicini a quelli di ϕ_0 , si rivela determinante per una veloce convergenza.

Tornando alla (3.3), la sua soluzione asintotica è

$$f(\mathbf{R}, t) = \psi_T(\mathbf{R}, t)\phi_0(\mathbf{R})e^{-(E_0-E_T)t}$$

se $E_T \approx E_0$ la $f(\mathbf{R}, t)$ è la soluzione cercata. Riscriviamo adesso la (3.3) in forma integrale :

$$f(\mathbf{R}', t + \tau) = e^{\tau E_T(t+\tau)} \int d\mathbf{R} \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \tau) f(\mathbf{R}, t) \quad (3.4)$$

dove $e^{\tau E_T(t+\tau)}$ è un fattore di normalizzazione sulla popolazione che agisce ad ogni step e G è la funzione di Green associata all'equazione alle derivate parziali (3.3). Se la funzione di Green fosse nota, si potrebbe iterare la (3.4) partendo dalla distribuzione iniziale $f(\mathbf{R}, 0)$ usando un piccolo time-step. Naturalmente la funzione di Green esatta per l'equazione (3.3) non è nota. Esiste tuttavia una approssimazione della funzione di Green esatta, la quale ci consente di semplificare di molto il problema, senza perdere apprezzabilmente in accuratezza, almeno per quanto riguarda l'investigazione di strutture elettroniche. La *Short-Time-Approximation* consiste cioè nel prendere $\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \tau)$ pari al prodotto delle funzioni di Green dei singoli termini

che compaiono nell'equazione (diffusione, drift e branching).

$$\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'', \tau) = \frac{1}{(2\pi\tau)^{3/2}} \int d\mathbf{R}'' e^{-\frac{(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')^2}{2\tau}} \delta(\mathbf{R}'' - \mathbf{R} - \mathbf{V}(\mathbf{R})\tau) \cdot e^{-\frac{1}{2}[E_L(\mathbf{R}') + E_L(\mathbf{R})]\tau} + o(\tau^2) \quad (3.5)$$

SCHEMA OPERATIVO. Nel DMC rappresentiamo la distribuzione $f(\mathbf{R}, t)$ tramite un ensemble di N walkers. Ogni walker è rappresentato da un punto (\mathbf{R}_α) nello spazio delle fasi a $3N$ dimensioni, e dal suo peso statistico w_α . Per cui:

$$f(\mathbf{R}, t) = \sum_{i=1}^N w_\alpha \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_\alpha) \text{ all'istante } t.$$

Ai walkers che rappresentano la distribuzione iniziale è permesso di diffondere (in maniera random) e di avere uno spostamento di drift. Una volta raggiunta la nuova posizione tale walker è cancellato o duplicato, ciò dipendendo dal valore dell'energia locale nella nuova e vecchia posizione, che determina l'incremento o l'estinzione del peso statistico associato. Infine il numero totale di walker presenti nella nuova generazione viene rinormalizzato alla popolazione iniziale. Se l'energia di trial E_T è sufficientemente vicina ad E_0 questa rinormalizzazione non è necessaria, perchè la popolazione è stazionaria.

In **vicinanza dei nodi** i valori di $E_L(\mathbf{R})$ e $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ diventano molto grandi fino a divergere. Questo problema può essere superato introducendo un *cut-off* :

$$\begin{cases} E_L(\mathbf{R}) \rightarrow E_{var} + \frac{2}{\sqrt{\tau}} \text{sign}[E_L(\mathbf{R}) - E_{var}] & \text{se } |E_L(\mathbf{R}) - E_{var}| > \frac{2}{\sqrt{\tau}} \\ V_i(\mathbf{R}) \rightarrow \frac{1}{\tau} \text{sign}[V_i(\mathbf{R})] & \text{se } |V_i(\mathbf{R})| > \frac{1}{\tau} \end{cases}$$

con E_{var} energia variazionale associata alla ψ_T .

Durante il processo di diffusione, possiamo allora stimare l'energia di stato fondamentale E_0 .

$$E_0^{mix} = \frac{\sum M_i E_L(\mathbf{R}_i)}{\sum M_i}$$

Tale espressione é nota come *mixed estimator* dell'energia. Per quanto riguarda valori di aspettazione di un generico operatore \hat{A} che non commuta con l'hamiltoniana, una prima stima del valore di aspettazione è data da:

$$\langle A \rangle^{mix} = \frac{\sum M_i \frac{\hat{A}\psi_T(\mathbf{R}_i)}{\psi_T(\mathbf{R}_i)}}{\sum M_i}$$

si dimostra (vedi box seguente) che un valore più accurato è rappresentato dal *extrapolated estimator*

$$\begin{aligned} \langle A \rangle^{extr} &= 2\langle A \rangle^{mix} - \langle A \rangle^{var} = \\ &= 2\langle A \rangle^{mix} - \frac{\langle \psi_T | A | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} \end{aligned}$$

Come sovente accade in simulazione, la scelta del time step τ introdotto per discretizzare l'evoluzione temporale della popolazione deve soddisfare due esigenze contrastanti. Da un lato deve essere sufficientemente piccolo da rendere accurata la short time approximation espressa dalla (3.5), dall'altro lato deve essere sufficientemente grande da permettere il rilassamento della popolazione alla distribuzione di equilibrio con un sforzo computazionale ragionevolmente contenuto. L'algoritmo sopra descritto purtroppo non permette di usare valori di τ sufficientemente grandi senza introdurre errori sistematici significativi.

Nei conti eseguiti per la tesi, abbiamo implementato un'algoritmo migliorato discusso da Ref. [58], e descritto nella nota seguente.

Algoritmo migliorato. Anche utilizzando un piccolo valore per il time-step τ vi è sempre la possibilità che un walker attraversi un nodo. Se questo capita il walker viene ucciso (eliminato dalla popolazione rappresentativa allo step successivo, rifiutando la mossa). Questa è una delle fonti del cosiddetto time-step error.

Ciò che si propone l'algoritmo migliorato è:

dato

$$\langle A \rangle^{mix} = \frac{\langle \psi_0 | A | \phi_T \rangle}{\langle \psi_0 | \phi_T \rangle}$$

vogliamo determinare

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \psi_0 | A | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \quad \text{con} \quad \psi_0 = \phi_T + \Delta$$

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \phi_T | A | \phi_T \rangle + \langle \Delta | A | \phi_T \rangle + \langle \phi_T | A | \Delta \rangle + \langle \Delta | A | \Delta \rangle}{\langle \phi_T | \phi_T \rangle + \langle \Delta | \phi_T \rangle + \langle \phi_T | \Delta \rangle + \langle \Delta | \Delta \rangle} = \frac{\langle \psi_0 | A | \phi_T \rangle + \langle \Delta | A | \Delta \rangle + \langle \Delta | A | \phi_T \rangle}{\langle \psi_0 | \phi_T \rangle + \langle \Delta | \psi_0 \rangle}$$

sottraendo e sommando al numeratore la quantità $\langle \psi_0 | A | \phi_T \rangle$ otteniamo (trascurando il termine $\langle \Delta | A | \Delta \rangle$):

$$\langle A \rangle \approx \frac{2\langle \psi_0 | A | \phi_T \rangle}{\langle \phi_T | \psi_0 \rangle + \langle \Delta | \phi_T \rangle + \langle \Delta | \Delta \rangle} - \frac{\langle \phi_T | A | \phi_T \rangle}{\langle \phi_T | \phi_T \rangle + 2\langle \phi_T | \Delta \rangle + \langle \Delta | \Delta \rangle}$$

espandendo anche il denominatore e trascurando i termini proporzionali a (Δ^2) :

$$\langle A \rangle \approx \frac{2\langle \psi_0 | A | \phi_T \rangle}{\langle \phi_T | \psi_0 \rangle} - \frac{\langle \phi_T | A | \phi_T \rangle}{\langle \phi_T | \phi_T \rangle} + o(\Delta^2) = \langle A \rangle \approx 2\langle A \rangle^{mix} - \langle A \rangle^{VMC}$$

1. ridurre il time-step error.
 2. tener conto della non-analiticità locale di alcune grandezze.
- Osserviamo preliminarmente che la condizione di bilancio dettagliato è assicurata dalla accettazione della mossa con probabilità

$$p = \min \left(\frac{|\psi_T(\mathbf{R}')|^2 \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \tau)}{|\psi_T(\mathbf{R})|^2 G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)}, 1 \right)$$

- La frazione $\frac{\text{mosse accettate}}{\text{mosse tentate}}$ definisce un time step efficace che vale :

$$\tau_{\text{eff}} = \tau \frac{\langle R^2 \rangle_{\text{accettate}}}{\langle R^2 \rangle_{\text{tentate}}}$$

- Nella vicinanza dei nodi (parte delicata del calcolo) il termine di diffusione è piccolo mentre importanti sono i rimanenti termini di drift e branching che coinvolgono $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ e $E_L(\mathbf{R})$. Possiamo quindi approssimare l'equazione (3.3) tramite la

$$\nabla \cdot [\mathbf{V}(\mathbf{R}) \cdot f(\mathbf{R}, t)] + [E_L(\mathbf{R}) - E_T] f(\mathbf{R}, t) = -\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t}$$

la funzione di Green corrispondente essendo data da

$$G_0(\mathbf{R}'', \mathbf{R}, \tau) = \delta[\mathbf{R}'' - \mathbf{R}(\tau)] e^{\bar{S}(\mathbf{R})\tau}$$

con $\mathbf{R}(t)$ soluzione dell'equazione $d\mathbf{R}/dt = \mathbf{V}$, mentre

$$\bar{S}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau [E_T - E_L(\mathbf{R}(t))] dt$$

Cerchiamo adesso una forma approssimata di $\bar{S}(\mathbf{R})$ e $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ in modo tale che queste funzioni non divergano sui nodi e che si riconducano al caso standard (compreso il termine di diffusione) lontano dai nodi. Si può subito vedere che scrivere $\mathbf{R}(\tau) = \mathbf{R} + \mathbf{V}(\mathbf{R})\tau$ è corretto solo se $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ è costante durante l'integrazione; altrimenti (vicinanza dei nodi)

$$\mathbf{R}(\tau) = \mathbf{R} + \bar{\mathbf{V}}(\mathbf{R})\tau \quad \text{con} \quad \bar{\mathbf{V}}(\mathbf{R}) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2aV^2\tau}}{aV^2\tau} \mathbf{V} \quad (3.6)$$

Per $\bar{S}(\mathbf{R})$ allora posso prendere

$$\bar{S}(\mathbf{R}) = \left[(E_T - E_{est}) + (E_{est} - E_L(\mathbf{R})) \frac{\bar{\mathbf{V}}(\mathbf{R})}{\mathbf{V}(\mathbf{R})} \right] \quad (3.7)$$

Con queste modifiche otteniamo il doppio risultato di tener conto della non-analiticità di E_L e \mathbf{V} vicino ai nodi riducendo il time-step error, e di aumentare la frazione $\frac{\text{mosse accettate}}{\text{mosse tentate}}$ rendendo più efficiente l'algoritmo. In più

viene ridotta la possibilità che si formino configurazioni persistenti, cioè configurazioni intrappolate in una piccola regione dello spazio delle fasi, impossibilitate ad evolvere per diffusione e non eliminate dal processo di branching. Per quanto concerne quest'ultimo problema, è possibile fare in modo che le configurazioni persistenti siano proprio nulle, monitorando l'età di ciascun walker e moltiplicando la $|\psi_T|^2$ per il fattore $1.1^{a'-50}$: walker con un'età (a') elevata avranno una probabilità elevata di essere eliminati dalla generazione successiva.

Release-Node DMC. Punto cruciale della Fixed-Node DMC (FN-DMC) era considerare una buona funzione d'onda di partenza soprattutto in vicinanza dei nodi. Questo comporta da un lato la corretta interpretazione della funzione di guida $f(\mathbf{R}, t)$ come densità di probabilità, e dall'altro un errore ogni qualvolta un walker viene eliminato dalla popolazione. Immaginiamo ora di avere a che fare con una funzione sempre positiva. Se questo fosse il caso non avremmo bisogno di ricorrere all'eliminazione dei walkers che attraversano i nodi. La ψ_T è una funzione antisimmetrica, pertanto può essere scritta come differenza di due funzioni positive. Regioni positive e negative della ψ_T quindi determinano densità (positive) di due tipologie di oggetti differenti, walkers(+) e walkers(-). Poiché la legge di evoluzione (equazione di Schrödinger) è lineare, si possono considerare separatamente le evoluzioni di questi due walkers. Ad ogni step la differenza fra le due funzioni sarà una funzione d'onda antisimmetrica. Questa è l'idea della Release-Node-DMC (RN-DMC).

Attenzione: prese singolarmente le due funzioni (corrispondenti al walker(+) e al walker(-)) non sono antisimmetriche, ma hanno una componente dello stato fondamentale bosonico, che è più basso in energia. Ad ogni passo tale componente aumenta esponenzialmente nei confronti della componente antisimmetrica. Se non ci fossero errori numerici comunque, la parte bo-

TABELLA I. Confronto tra le energie di stato fondamentale (in Hartree) tra i risultati FN-DMC, RN-DMC, CI e i valori esatti.

Molecola	FN	RN	$E_{FN} - E_{RN}$	CI	Esatti
H ₃ (I)	-1.6581	-1.6591	0.0009	-1.65876	-1.65919
H ₃ (II)	-1.6239	-1.6244	0.0005	-1.62337	-1.62451
H ₃ (III)	-1.6606	-1.6617	0.0011	-1.66027	-1.66194
LiH	-8.067	-8.071	0.004	-8.0690	-8.0705
Li ₂	-14.990	-14.994	0.004	-14.903	-14.9967
H ₂ O	-76.39	-76.43	0.04	-76.368	-76.437

sonica del walker(+) per esempio, per quanto grande sia, si eliderebbe con la sua controparte del walker(-), lasciando soltanto la (corretta) funzione antisimmetrica. Poichè però la precisione numerica è finita la componente antisimmetrica viene persa dopo un numero abbastanza basso di iterazioni, lasciandoci soltanto rumore. Questo è quello che si chiama *problema del segno dei fermioni* [59]. Quindi il metodo RN-DMC è vincolato ad una evoluzione temporale molto breve, cioè a sistemi con un numero non elevato di elettroni e con una funzione d'onda di partenza che descriva ottimamente il sistema. Nella tabella I (vedere Ref. [60]) alcuni risultati RN-DMC sono comparati con risultati FN-DMC e CI.

Si nota come l'errore introdotto dall'approssimazione FN-DMC, cioè ($E_{FN} - E_{RN}$) sia piccolo in tutti i casi. Per questo motivo, in quanto segue, considereremo i risultati FN-DMC per l'energia di correlazione come *esatti*, e misureremo l'accuratezza dei risultati VMC e DFT sulla base delle energie FN-DMC.

Capitolo 4

Relazione tra DFT e QMC

Le tecniche di simulazione adottate in questa tesi per indagare la correlazione elettronica, cioè DFT e QMC individuano due livelli di risultati, entrambi estremamente importanti.

- Con il DFT disponiamo di uno schema semplice, computazionalmente efficiente ed economico, che ci permette di tenere in conto gli effetti di correlazione e, soprattutto di usufruire di diversi gradi di approssimazione, dalla più semplice LDA, fino alle più complesse MGGA [6] e WDA. Inoltre dal punto di vista concettuale la possibilità di avere a disposizione la funzione d'onda in termini di orbitali a singola particella è di fondamentale importanza per valutare l'energia degli orbitali di KS, il loro riempimento, ecc. Questi problemi vengono discussi in dettaglio nel prossimo paragrafo, insieme con i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi.
- L'importanza del QMC è molteplice. Abbiamo già rimarcato le caratteristiche fondamentali del metodo: accuratezza, efficienza, flessibilità, possibilità di trattare sistemi estesi. L'accuratezza dei risultati è sicuramente uno dei punti di forza del QMC, in modo particolare per quanto

concerne l'energia del sistema. A tal proposito è cruciale il passaggio dal VMC, che ci fornisce una buona stima di tutte le grandezze oltre alla funzione d'onda ottimizzata del sistema, al DMC i cui risultati estremamente accurati, vengono spesso presi come *esatti*.

Il QMC è importante anche in relazione al DFT. I risultati ottenuti con il QMC infatti, da un lato forniscono gli ingredienti base per le approssimazioni DFT, per esempio fornendo valori accurati per l'energia di correlazione, o le funzioni di distribuzione radiale del gas omogeneo di elettroni, richieste per implementare le approssimazioni LDA o WDA, rispettivamente. È importante sottolineare che, alla base di *quasi tutti* i conti LDA eseguiti negli ultimi anni (inclusi, quindi, *tutti* i conti Car-Parrinello), ci sono le energie di correlazione del gas di elettroni calcolate da Ceperley [61] ed interpolate da Perdew e Zunger [36].

Dall'altro lato, il QMC, capace di fornire una descrizione microscopica ed accurata per un sistema di molti elettroni, fornisce uno strumento prezioso per capire le basi del DFT, e per verificarne alcuni punti cruciali mediante lo studio di modelli non risolubili analiticamente.

Inoltre il QMC fornisce dati per la struttura elettronica, come il fattore di struttura statico o le funzioni di correlazione di coppia, (si veda Ref. [48]), non ottenibili in altro modo, e quindi complementari alle informazioni fornite dai metodi DFT standard.

Capitolo 5

Cluster e Sfere di Jellio

5.1 INTRODUZIONE

Prima di descrivere i risultati dei nostri conti, effettuati mediante DFT e QMC, descriviamo brevemente i sistemi fisici che più si avvicinano ai modelli trattati nei nostri calcoli.

Clusters di elementi metallici sono aggregati composti da un numero di atomi $3 - 4 < N \leq 10^4$ solitamente prodotti per aggregazione di vapori, isolati in un fascio molecolare e studiate mediante tecniche spettroscopiche che vanno dalla spettroscopia di massa alla usuale spettroscopia ottica.

In quanto segue ci concentreremo sui clusters di metalli alcalini (Li, Na, K, Ru, Cs). Ricordiamo che per questi metalli nella fase solida usuale, il jellium model rappresenta un buon punto di partenza per la descrizione della loro struttura elettronica [62], i vari elementi essendo distinti quasi solo per la densità elettronica media, misurata, per esempio dal parametro r_s , già introdotto nel capitolo 1 a proposito del gas di elettroni.

Fino a circa 15 anni fa i clusters di metalli alcalini erano considerati nient'altro che delle piccole molecole di pochi atomi ed erano trattati con i metodi della fisica molecolare. Le ragioni di ciò andavano ricercate nel pic-

colo numero di atomi che costituivano il cluster (circa una dozzina); ci si aspettava quindi la complessa struttura elettronica molecolare ed il metodo HF era senza dubbio il più usato. Una descrizione teorica più soddisfacente prende corpo intorno agli inizi degli anni ottanta, quando il gruppo di Knight produsse e rilevò clusters di alcalini composti da un centinaio di atomi. Ciò permise uno studio più dettagliato della parte elettronica dei clusters e consentì di determinarne la struttura a *shell*: piccoli aggregati di metalli alcalini si comportano come gocce di elettroni, disposti in livelli energetici caratterizzati da numeri quantici simili (ma non uguali) a quelli atomici, ed occupanti orbitali estesi su tutto il cluster. Questo risultato fondamentale fu ottenuto in base all'analisi di esperimenti di spettri di abbondanza ¹: cluster in cui il numero di valenza elettronica coincideva con la chiusura di una shell (definita da un numero quantico principale e da un numero quantico angolare) erano prodotti in numero più elevato. C'è da dire che nello stesso periodo ed in maniera indipendente, Ekardt predisse la struttura a shell per clusters di alcalini, utilizzando l'approccio del *jellium*, tramite il quale questi oggetti sono considerati delle sfere cariche positivamente (ed uniformemente) riempite di elettroni. Dopo queste prime scoperte, le strutture elettroniche a shell furono osservate anche in molti cluster di metalli nobili come il Cu o l'Ag.

Il nostro interesse sui cluster di metalli, tuttavia, risiede nell'importante strumento che essi ci danno per lo studio di un sistema finito di elettroni; il range di studio può andare da pochi a diverse migliaia di elettroni, permettendoci di indagare dal dominio atomico fino a quello mesoscopico.

¹La nascita della fisica dei clusters e soprattutto molti progressi fatti in questo campo hanno seguito da vicino gli sviluppi di sempre migliori tecniche sperimentali. Tali tecniche riguardano sia la produzione di clusters che la loro rilevazione. Rinviamo senz'altro alla Ref. [63] per una panoramica estesa sulle diverse tipologie di sorgenti e rilevatori che, caso per caso possono essere utilizzati

5.2 PROBLEMA QUANTISTICO

L'Hamiltoniana di un cluster neutro di N nuclei e Z elettroni ciascuno è:

$$H = \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_{\alpha_i}^2}{2m} + \sum_{\beta=1}^N \left[\frac{1}{2} \frac{(Ze)^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_{i=1}^Z \left(-\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_{\beta_i} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha_i} - \mathbf{r}_{\beta_j}|} \right) \right] \right] \quad (5.1)$$

dove M , \mathbf{P}_{α} , \mathbf{R}_{α} sono la massa, i momenti e le coordinate dei nuclei e m , \mathbf{p}_{α} , \mathbf{r}_{α_i} sono quelle degli elettroni nell'atomo α -imo. Sappiamo dell'impossibilità di risolvere la corrispondente equazione di Schrödinger. La prima approssimazione da fare è quella di Born-Oppenheimer che ci consente di separare la dinamica elettronica da quella nucleare. Il problema elettronico è ulteriormente semplificato considerando esplicitamente solo gli elettroni di valenza, e rimpiazzando il core con un appropriato potenziale esterno, meglio noto come *pseudopotenziale* [64]. Il problema è ora ricondotto a quello di wN elettroni di valenza, interagenti e soggetti ad un campo esterno V_I

$$V_I(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^N V_{ps}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|)$$

che accoppia i gradi libertà elettronici e ionici. Anche ignorando la parte di core del sistema, il nostro resta un problema difficile.

5.3 JELLIUM MODEL

Una semplificazione ulteriore consiste nel trascurare completamente la struttura ionica sostituendo alla distribuzione di carica del complesso ionico un background costante, positivamente carico e di volume finito. La densità degli ioni, o di tale background, è tale da neutralizzare il sistema nel suo complesso e viene considerata un parametro di input del problema (spesso vi

entra legata al raggio di Wigner-Seitz r_s) quale caratterizzazione della natura del metallo. Questo modello è l'ovvia estensione del modello *gas di elettroni* al caso di dimensioni finite.

Questo suggerisce una descrizione della densità di elettroni in termini di funzioni d'onda a singola particella che si estendono sull'intero cluster. Il campo medio dell'elettrone può essere calcolato tramite lo schema di KS.

Spherical jellium model Nel caso del modello sferico (sfere di jellio) la densità del background è:

$$\rho_I(r) = \rho_{I0} \Theta(r - R_I) \quad , \quad R_I = r_s N^{1/3} \quad , \quad \rho_{I0} = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3 \right)^{-1}$$

in cui il valore di N_I è fissato dal numero di ioni. Il potenziale che entra in gioco nell'Hamiltoniana così diventa :

$$\begin{aligned} V_I(r) &= -\frac{Ne^2}{2R_I} \left[3 - \left(\frac{r}{R_I} \right)^2 \right] \quad \text{per } r \leq R_I \\ &= -\frac{Ne^2}{r} \quad \text{per } r \geq R_I \end{aligned} \quad (5.2)$$

l'energia ionica corrispondente è

$$E_I = \frac{3}{5} \frac{(Ne)^2}{R_I}$$

All'interno dello schema DFT, il potenziale KS sarà a sua volta sferico

$$V_{KS}[n(\mathbf{r})] = V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + V_I(\mathbf{r})$$

e gli stati a singola particella $\psi_i(\mathbf{r})$ possono essere separati in parte radiale e parte angolare

$$\psi_i(\mathbf{r}) = R_{n_i, l_i}(\mathbf{r}) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi)$$

dove gli l_i, m_i sono buoni numeri quantici.

Il più importante successo del jellium model è senza dubbio da ricondurre alla predizione dei numeri magici, cioè i numeri di elettroni in corrispondenza

dei quali si hanno chiusure di shell, dando luogo a sistemi particolarmente stabili. Nella Fig. 5.1 vengono mostrati i risultati (si veda Ref. [63]) di un esperimento di spettro di abbondanza con $n < 1000$: i picchi corrispondono a chiusure di shell e sono tutti predicibili col jellium model. Tale risultato è stato esteso a $N < 1500$ da un esperimento successivo [65], il quale mette anche in evidenza che lo schema tipo *super-atomo* proposto dal jellium ha proprio in tale ordine di grandezza il suo limite. Per $N > 1500$ subentrano termini dovuti anche ad una *struttura ionica* oltre a quella elettronica e le predizioni teoriche del jellium non trovano riscontro nei risultati sperimentali.

Un'altro importante test per valutare la validità ed i limiti del modello è il calcolo delle energie di ionizzazione :

$$\Delta_{IP}[N] = E^+[N - 1] - E^0[N]$$

con $E^0[N]$ = energia totale del sistema neutro e $E^+[N - 1]$ = energia totale del cluster positivamente carico e con $N - 1$ elettroni.

Da un'occhiata ai dati sperimentali di Fig. 5.2 (Ref. [66]) si osserva che $\Delta_{IP}[N]$ mostra grosse fluttuazioni per N piccolo con aspetti riconducibili al modello a shell. Tuttavia tale comportamento si *addolcisce* all'aumentare di N ed appaiono andamenti in contrasto con le predizioni dello shell model.

Dall'analisi di questi risultati dunque, si evince che laddove si hanno shell aperte, e la densità elettronica è probabilmente non-sferica², e diventano necessarie delle correzioni allo spherical-jellium model.

Spheroidal-jellium model Clemenger fu il primo a studiare le distorsioni sferoidali delle sfere di jellio, partendo dal modello nucleare di Nilsson.

2

$$\sum_{m=-l}^{m=l} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 = \frac{1}{4\pi} \quad \text{cioè solo per chiusure di shell la } Y_l^m \text{ non dipende da } \theta \text{ e } \phi$$

Dato quindi un ellissoide di semiassi R_x, R_y, R_z , scegliamo il caso particolare $R_x = R_y$. Ciò ci permette di introdurre il fattore di distorsione η ,

$$\eta = 2 \frac{R_z - R_x}{R_z + R_x}$$

Se l'energia elettronica totale di un cluster può essere ottenuta in termini di energie di singola particella (anche considerando una grossolana approssimazione per il potenziale effettivo) si può allora ottenere il minimo dell'energia rispetto al fattore di distorsione η . Una tabella riassuntiva è quella di Fig. 5.3. Come si nota le chiusure di shell corrispondono (con qualche eccezione) a valori di η nulli. Le maggiori distorsioni si hanno tra le chiusure di shell maggiori.

Proprietà Ottiche. Da poco più di 10 anni a questa parte, tecniche di spettroscopia ottiche, indispensabili per indagare le strutture elettroniche di atomi e molecole, sono state sviluppate con successo anche per i clusters di metalli. A causa del basso numero di elettroni dei sistemi in questione ci si potrebbe aspettare un comportamento dello spettro ottico legato alle transizioni tra livelli di energia a singola particella (analogamente a quanto accade per le molecole). Risultati sperimentali invece mostrano che la risposta di questi oggetti rivela delle risonanze dovute a moti collettivi. Tali risultati sono stati mirabilmente messi in evidenza dai lavori di Selby ed altri nel (1991) [67]. L'interpretazione degli spettri ottenuti è di grande difficoltà e qualunque tentativo di osservare una *struttura fine* dovuta a transizioni elettroniche incontra formidabili problemi. Alcune tecniche di indagine teorica come la TDLDA o la RPA, insieme con il jellium model portano a risultati qualitativamente in accordo con gli spettri sperimentali. La reintroduzione della struttura ionica mediante modelli a *pseudopotenziale* in luogo del semplice jellium model, ha dato luogo a sensibili miglioramenti anche da un punto di vista quantitativo, in modo particolare per clusters di metalli al-

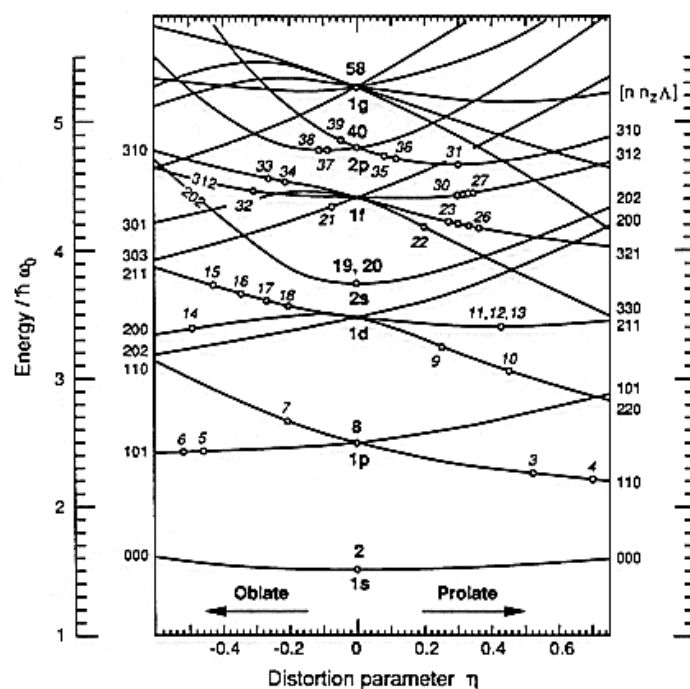


Figura 5.3: Energia di singola particella come funzione di η [63]

calini. Altri sistemi di interesse invece non possono essere trattati seguendo questa via.

Benchè i margini di errore, sia dal punto di vista teorico, che dal punto di vista sperimentale³ siano ancora molto ampi, e che parecchie questioni siano ancora parzialmente irrisolte (accoppiamento degli stati collettivi con stati a singola particella, o con i modi vibrazionali; effetti della temperatura), i risultati a disposizione ci consentono di considerare sufficientemente ragionevole l'approssimazione a sfere (o sferoidi) di jellio per cluster di metalli alcalini.

³È da sottolineare l'estrema difficoltà nel fare misure di assorbimento ottico su fasci molecolari, di bassissima densità, soggetti a evaporazione e frammentazione, che rendono l'esperimento molto soggetto a rumore e a incertezze strumentali.

Capitolo 6

Risultati

6.1 Introduzione

In questo capitolo descriviamo i risultati originali ottenuti nel lavoro di tesi. Buona parte di tali risultati si riferiscono a sfere di jellio contenenti venti elettroni.

Prima di tutto vengono descritti alcuni dettagli dell'implementazione numerica, tra i quali la scelta della funzione d'onda ψ_T usata nella simulazione QMC. Questo argomento ci porta ad esaminare l'ordine di riempimento dei livelli elettronici, che presenta sia similitudini con il caso atomico (regola di Hund, ordine dei livelli per alte densità di background) sia differenze interessanti (ordine dei livelli a bassa densità del background).

Le sezioni successive descrivono in dettaglio i risultati del conto QMC, ed il loro confronto con i risultati DFT. Tale confronto è particolarmente interessante attorno alla densità del background per la quale ($r_s = 0.129$) il popolamento dei livelli elettronici nello stato fondamentale passa da quello atomico a quello caratteristico delle sfere di jellio a bassa densità.

Metteremo in evidenza come, al punto di transizione, esistano due soluzioni degeneri e di diversa densità per lo stato fondamentale di 20 elettroni

nel medesimo potenziale esterno. Tale osservazione, che mal si concilia con gli enunciati standard del DFT, sarà discussa approfonditamente in questa sezione.

6.2 Implementazione numerica

I risultati DFT sono stati ottenuti con un algoritmo¹ basato sull'approssimazione LDA per l'energia di scambio e correlazione, cioè

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{e} \quad \mathcal{E}_{xc}^{LDA}(n) = \mathcal{E}_x(n) + \mathcal{E}_c(n)$$

$$\mathcal{E}_x(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{1/3}$$

per cui

$$E_x[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [n(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}$$

Per l'energia di correlazione è stata scelta l'interpolazione di Perdew-Zunger [36]

$$\mathcal{E}_c^i(r_s) = \begin{cases} \frac{\gamma_i}{1+\beta_1^i \sqrt{r_s} + \beta_2^i r_s} & r_s \leq 1 \\ A_i \ln r_s + B_i + C_i r_s \ln r_s + D_i r_s & r_s \geq 1 \end{cases}$$

dove $i=U,P$ (Unpolarized o Polarized) e r_s è legato al valore locale della densità elettronica.

Per quanto riguarda il QMC, abbiamo visto come sia importante una buona funzione d'onda trial per far convergere velocemente i processi diffusion. La ψ_T che abbiamo scelto di ottimizzare mediante VMC, ed utilizzare per il DMC, è più sofisticata di quelle usualmente adottate in conti QMC simili:

$$\psi(\mathbf{r}^N) = D_\uparrow(\mathbf{r}^{N\uparrow}) D_\downarrow(\mathbf{r}^{N\downarrow}) J(\mathbf{r}^N)$$

¹Qualche dettaglio sulla tecnica utilizzata è mostrato in Appendice

cioè un singolo prodotto di determinanti, moltiplicato per il fattore di Jastrow J . I determinanti sono costruiti con gli orbitali di singola particella determinati mediante un calcolo LDA. Nella nostra implementazione numerica, tali orbitali sono tabulati su una griglia radiale molto fitta, ed interpolati linearmente dai programmi QMC. Questo schema si è dimostrato molto efficiente dal punto di vista computazionale. Il fattore di Jastrow contiene effetti ad un corpo, effetti a due corpi ed effetti a molti corpi.

$$J = \left(\prod_{i=1}^N e^{V_1(r_i)} \right) \left(\prod_{i<j}^N e^{V_2(r_{ij})} \right) e^{V(N)}$$

$$V_1(r_i) = \sum_{n=1}^{20} \alpha_n^{(i)} j_0(n\beta r_i)$$

$$V_2^{(\lambda)}(r_{ij}) = \frac{a^{(\lambda)} r_{ij} + c^{(\lambda)} r_{ij}^2 + e^{(\lambda)} r_{ij}^3}{1 + b^{(\lambda)}(r_i) r_{ij} + d^{(\lambda)} r_{ij}^2 + r_{ij}^3}$$

con

$$b^{(\lambda)}(r_i) = b_0^{(\lambda)} + b_1^{(\lambda)} \arctan \left[\frac{r_i^2 - R_b^2}{K^{(\lambda)}} \right]$$

$\lambda = A, P$ (spin antiparalleli e spin paralleli), e j_0 è la funzione di Bessel sferica di ordine 0 ($j_0(x) = \frac{\sin x}{x}$).

La dipendenza di $b^{(\lambda)}$ da r_i permette di descrivere la variazione della forma e dimensione della buca di scambio e correlazione nelle diverse regioni della distribuzione di carica: la buca sarà stretta (valori elevati di $b^{(\lambda)}$) nelle regioni ad alta densità, ove lo schermo elettronico è forte; sarà invece ampia (piccoli valori di $b^{(\lambda)}$) nella coda a bassa densità della $n(r)$.

Inoltre

$$V^{(N)} = \gamma(\mathbf{P}_Q)^2 + \delta(\mathbf{P}_S)^2$$

con $\mathbf{P}_{Q,S}$ dati dal momento di dipolo istantaneo della distribuzione di carica e di spin:

$$\mathbf{P}_Q = \sum_i^N \mathbf{r}_i \quad \text{e} \quad \mathbf{P}_S = 2 \sum_i^N \mathbf{r}_i S_z^{(i)}$$

Questi contributi ad N corpi sono un aspetto nuovo delle funzioni variazionali, il cui compito è di diminuire la probabilità di configurazioni nelle quali gli elettroni assumono posizioni molto asimmetriche rispetto al background sferico. La nostra esperienza mostra che l'introduzione di questi termini migliora sensibilmente l'energia e la varianza calcolate durante il Variational MC, e quindi accelera la convergenza del calcolo DMC.

Ancora l'esperienza dei nostri conti mostra come introdurre parecchi determinanti nella ψ non porti a guadagni sensibili di energia totale o diminuzioni sistematiche di varianza σ . Per questo motivo, quasi tutti i nostri conti sono stati effettuati includendo un solo determinante, costruito con gli orbitali della configurazione LDA di più bassa energia.

Menzioniamo a questo punto che usando il MC per campionare tale scelta del determinante, e ponendo $J = 1$ (indipendente dalla posizione degli elettroni), si ottiene una energia *molto vicina* all'energia HF, poiché gli orbitali LDA sono quasi indistinguibili dai loro corrispettivi in HF. Per questo motivo, nel seguito calcoleremo in questo modo le energie HF dei sistemi in esame, considerando cioè un solo determinante, ponendo $J = 1$, e calcolando l'energia mediante il valore medio MC.

6.3 Energie degli orbitali e loro riempimento

Analizzando i risultati DFT, e precisamente le energie corrispondenti ai singoli orbitali KS, abbiamo verificato l'ordine con cui tali orbitali si dispongono, con energia crescente, per il sistema sfera di jellio (si pensi per analogia a quanto viene fatto per gli atomi, nel *costruire* la tabella periodica). Per un range molto ampio in densità ($r_s \geq 1$) del background gli orbitali KS di energia più bassa sono :

1s 1p 1d 2s 1f 2p 1g 2d 1h ecc.

TABELLA I. Energia totale (DFT) in funzione della polarizzazione $\zeta = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N}$. Il sistema ha $r_s = 1$, $N=13$. Le energie sono espresse in Hartree.

Configurazione	ζ	Energia totale
$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	1/13	-37.94080634
$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	3/13	-37.96527545
$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	5/13	-38.01554684

L'ordine con il quale queste shell si susseguono è confermato dai risultati sperimentali (ad esempio spettri di abbondanza).

Ulteriori dettagli sulle energie degli orbitali di KS per le sfere di jellio possono trovarsi in Ref. [68].

Un altro aspetto che può essere messo in luce è l'ordine di riempimento di ciascun orbitale. Ci si potrebbe cioè chiedere se viene rispettata la regola di Hund (massima polarizzazione di spin) quando elettroni vengono via via inseriti in una shell vuota o se, al contrario, vale la regola di massima compensazione di spin, come sembra essere il caso nei risultati sperimentali. *Nel caso di sfere di jellio (in approssimazione LSDA) la regola di Hund è sempre rispettata.* Per dimostrarlo abbiamo preso in esame un cluster di 13 elettroni, situazione corrispondente alla shell 1d semipiena. Per r_s compreso tra 1 e 10 la configurazione di massima polarizzazione è risultata sempre quella di energia più bassa. Il calcolo è stato ripetuto anche per il caso $N=27$ (shell 1f semipiena) confermando le precedenti conclusioni. Tutti i risultati sono riassunti nelle tabelle I-VI.

Osservazione: Il comportamento dell'energia in funzione della polarizzazione che abbiamo calcolato è valido sicuramente all'interno dello spherical jellium model. La possibilità di avere deformazioni nella simmetria del nostro

TABELLA II. Come tabella I, ma $r_s = 2$

Configurazione	ζ	Energia totale
↑↑↑↓↓	1/13	-21.49114458
↑↑↑↑↓	3/13	-21.50520022
↑↑↑↑↑	5/13	-21.53387600

TABELLA III. Come tabella I, ma $r_s = 4$

Configurazione	ζ	Energia totale
↑↑↑↓↓	1/13	-11.61407707
↑↑↑↑↓	3/13	-11.62076203
↑↑↑↑↑	5/13	-11.63437260

TABELLA IV. Come tabella I, ma $r_s = 8$

Configurazione	ζ	Energia totale
↑↑↑↓↓	1/13	-6.10239606
↑↑↑↑↓	3/13	-6.10517586
↑↑↑↑↑	5/13	-6.10239606

TABELLA V. Come tabella I, ma $r_s = 10$

Configurazione	ζ	Energia totale
↑↑↑↓↓	1/13	-4.94193106
↑↑↑↑↓	3/13	-4.94397778
↑↑↑↑↑	5/13	-4.94814459

sistema, cambia il comportamento di $E(\zeta)$; si possono quindi verificare casi in cui è la regola di massima compensazione di spin quella che si osserva. Per

TABELLA VI. Caso con $N=27$ e $r_s = 4$

Configurazione	ζ	Energia totale
$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$	$1/27$	-38.29052997
$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$1/27$	-38.29412261
$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$1/27$	-38.30133985
$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$1/27$	-38.31224929

una più approfondita analisi su questa osservazione, vedere [69]

6.4 Configurazione atomica come limite di alta densità delle sfere di jellio.

Nel jellium model uno dei parametri di input è la densità del background espressa tramite il raggio di Wigner-Seitz r_s . Abbiamo indagato il comportamento della sfera di jellio con 20 elettroni e r_s decrescenti, situazione corrispondente ad un continuo aumento della densità di background; il limite $r_s = 0$, con la distribuzione di carica positiva che tende ad una funzione δ , corrisponde all'atomo di Ca.

Prima di tutto analizziamo il comportamento del sistema descritto dalla approssimazione LDA. Notiamo che per r_s corrispondenti alle densità di valenza nei metalli alcalini, la configurazione di jellio per il caso $N=20$ è rappresentata da:

$$1s \ 1p \ 1d \ 2s \tag{6.1}$$

mentre quella dell'atomo sappiamo essere la

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \tag{6.2}$$

Quindi, se partiamo da un sistema caratterizzato da r_s dell'ordine di qualche unità, per il quale la configurazione di stato fondamentale é la (6.1), e

riduciamo progressivamente r_s , ad un certo punto dobbiamo incontrare una transizione alla configurazione (6.2). Usando il DFT in approssimazione LDA per identificare questa transizione, ed utilizzando l'energia totale come parametro di controllo² si è individuato il punto di *crossing* per un valore di r_s compreso tra 0.1 e 0.2 (~ 0.129) (si veda la Fig. 6.1); per $r_s \leq 2$ la configurazione atomica diventa più stabile.

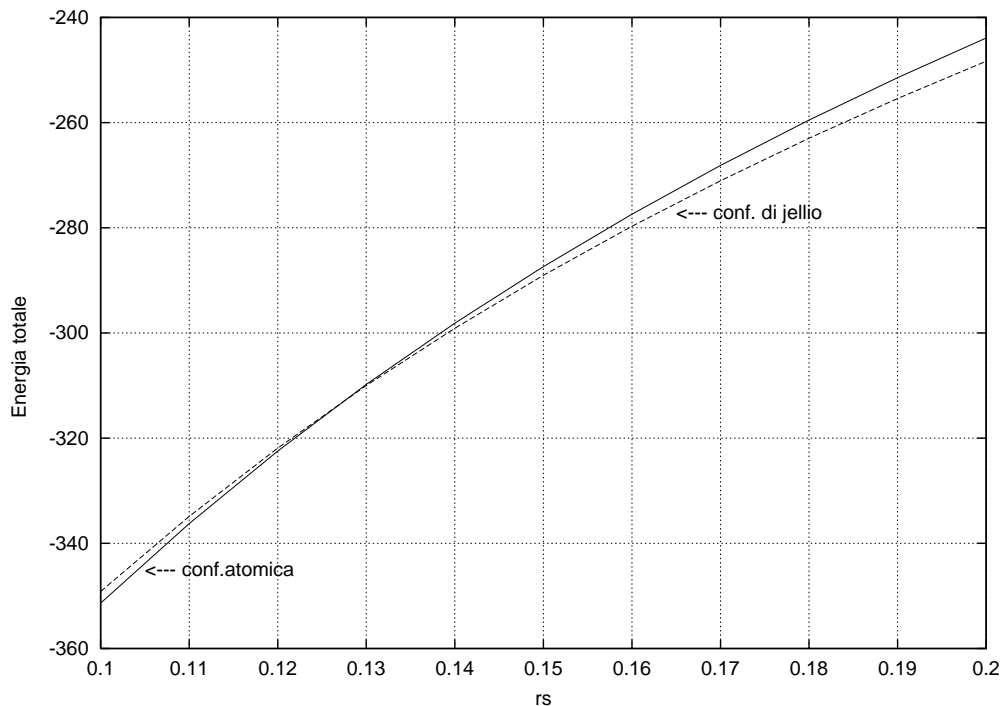


Figura 6.1: Energia totale, calcolata in approssimazione LDA, per le configurazioni atomica e di jellio, per r_s decrescenti.

Osservazione: In Fig. 6.2 sono mostrati i due profili di densità (calcolati mediante LDA) per la configurazione atomica e quella di jellio calcolati per lo stesso valore di energia, cioè quello corrispondente al crossing $E(0.129)$.

²La configurazione più stabile è naturalmente quella ad energia più bassa

Più precisamente abbiamo mostrato $r^2\rho(r)$, che rappresenta la quantità che compare nel calcolo delle osservabili. Compare quindi una *degenerazione accidentale* per la quale due stati di ugual simmetria³ possiedono la stessa energia. Questa osservazione, se confermata dai conti *esatti* QMC, può essere vista come una contraddizione dell'enunciato standard del teorema di HK, secondo il quale c'è una corrispondenza biunivoca tra potenziale esterno e densità di carica.

La contraddizione è attenuata, ma non risolta, dalla abituale assunzione che il teorema di HK originale si riferisca solo a sistemi *non degeneri*. L'estensione al caso degenere è stata discussa in letteratura, ma assume che le due configurazioni di uguale energia siano distinte da qualche osservabile, ipotesi che non è verificata nel nostro caso. Rimane quindi l'osservazione, certamente problematica dal punto di vista del DFT, di due soluzioni distinte per la densità elettronica dello stato fondamentale di 20 elettroni nell'identico potenziale esterno.

Si potrebbe pensare che la difficoltà è risolta dal fatto che la funzione d'onda vera sarà data da una sovrapposizione delle due configurazioni citate sopra, dando luogo all'andamento dell'energia totale simile a quello schematizzato in Fig. 6.3, e che ricorda gli *avoided crossing* tra livelli energetici ben noti in spettroscopia. Tuttavia, anticipiamo che i nostri conti QMC non mostrano alcun comportamento di questo tipo, e suggeriscono che la transizione tra le due configurazioni sia discontinua, e rappresenti quindi l'analogo di una transizione di fase. Questo punto sarà ulteriormente discusso nel seguito.

³Le due configurazioni atomica e di jellio corrispondono a stati differenti, in quanto coinvolgono orbitali di KS differenti ed hanno nodi differenti, ma sono entrambi stati di simmetria globale S.

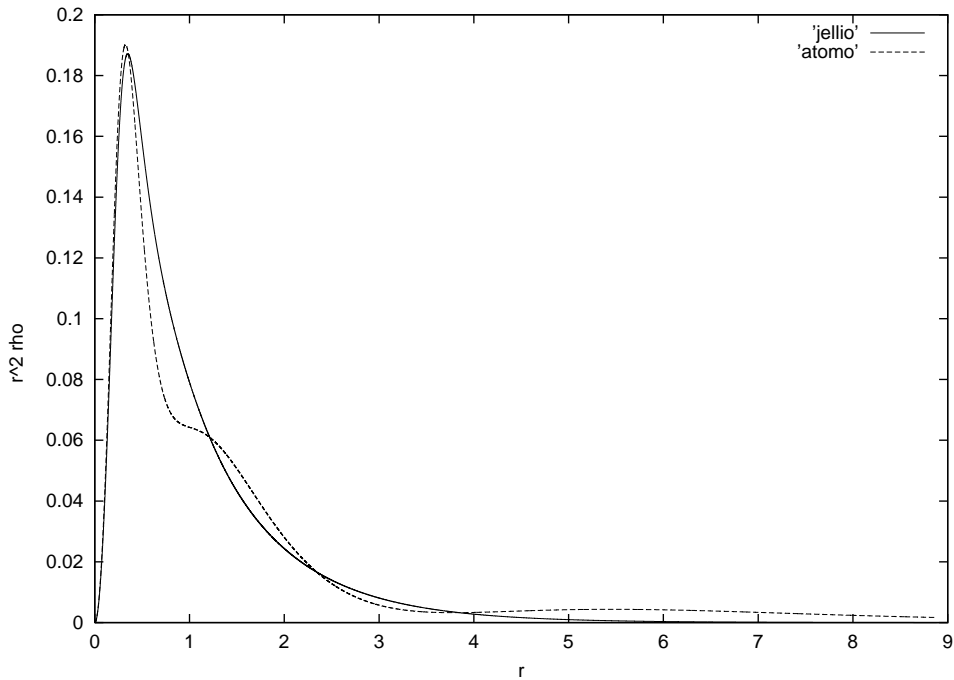


Figura 6.2: Comportamento di $4\pi r^2 \rho(r)$ per le diverse configurazioni.

6.5 Confronto sistematico dei risultati QMC e DFT: energie totali, densità elettroniche ed energie di correlazione.

Densità. La prima analisi dei risultati di simulazione DMC riguarda la densità elettronica e l'energia totale, che sono le due quantità base del DFT. Per quanto riguarda le densità elettroniche, riportate in Fig. 6.4 per l'intervallo di r_s [0.2-5.62], è evidente un ottimo accordo tra i risultati DMC ed LDA, come si può verificare guardando Fig. 6.5 per alte densità ($r_s = 0.2$) e Fig. 6.6 per medie densità ($r_s = 3.25$) elettroniche. Le sole (piccole) discrepanze si notano in prossimità dell'origine, dove però : a) l'accuratezza del

risultato DMC é minore, per motivi di statistica; b) l'effetto sulle grandezze misurabili é piccolo, perché il peso di tale regione (determinato da $4\pi r^2 dr$) é trascurabile.

Possiamo quindi concludere che la rappresentazione della densità elettronica fornita dalla LDA é molto buona.

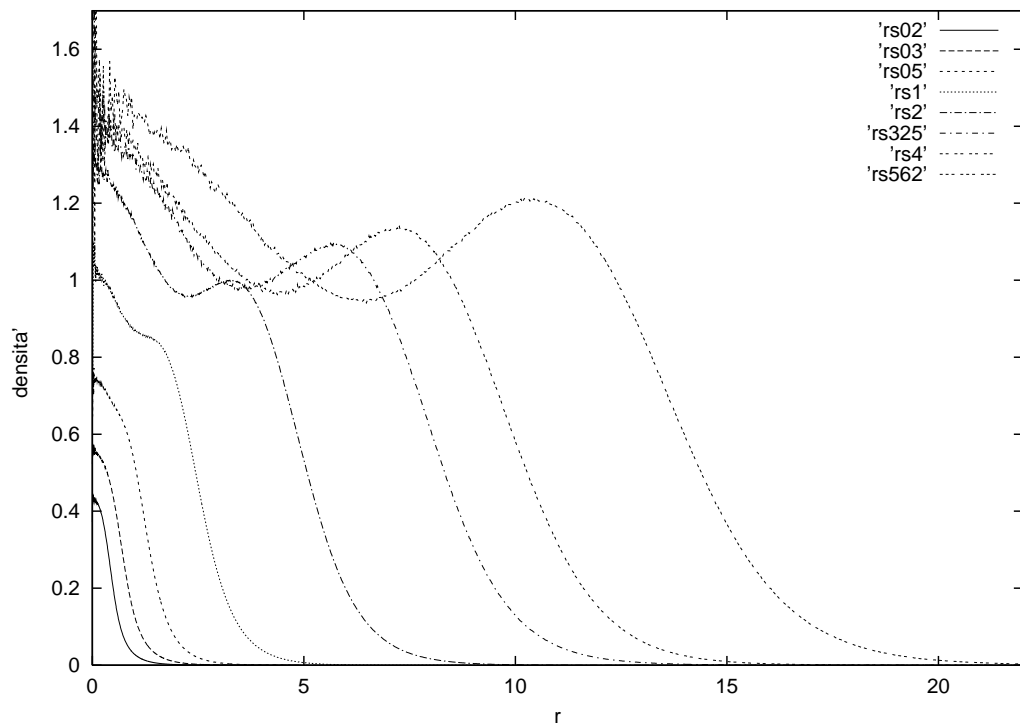


Figura 6.4: Risultati DMC. Profili di densità elettronica per diversi valori di densità di background, da $r_s = 0.2$ a $r_s = 5.62$. Ogni profilo é diviso per la corrispondente densità della carica positiva, $\rho_B = 3/(4\pi r_s^3)$.

Energie totali. Nel caso dell'energia totale, é ben noto come la LDA non sia in grado di fornire una stima accurata nel caso degli atomi, presumibilmente per effetto della self-interaction. Il confronto dei risultati DMC ed

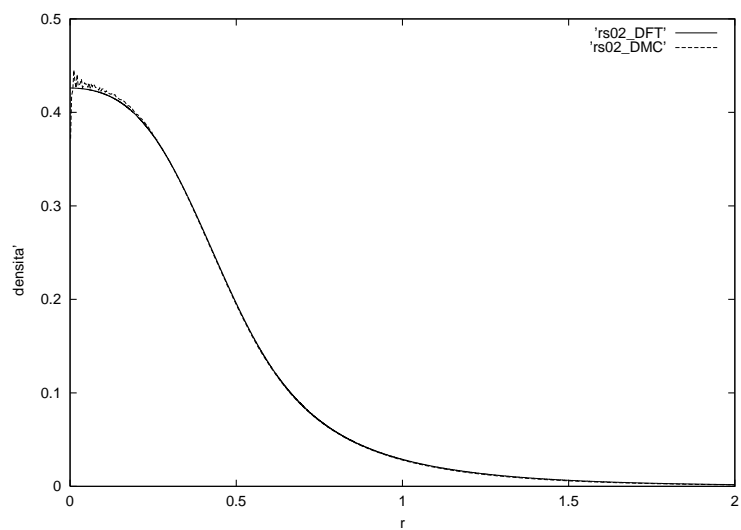


Figura 6.5: Confronto fra i risultati DFT-LDA e DMC per la densità elettronica con densità di background corrispondente a $r_s = 0.2$.

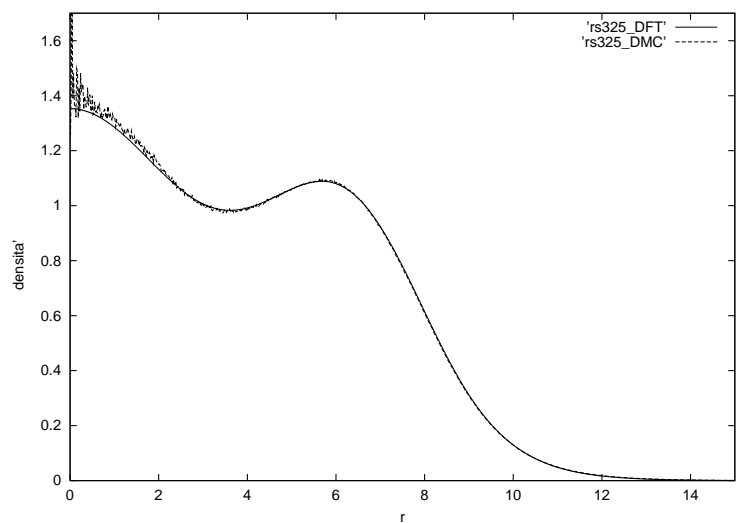


Figura 6.6: Confronto fra i risultati DFT-LDA e DMC per la densità elettronica con densità di background corrispondente a $r_s = 3.25$.

LDA (riportato in Tabella VII) fornisce un quadro piú complesso. Prima di tutto, é sicuramente vero che la LDA sottostima il valore assoluto dell'energia totale per r_s piccoli, cioé avvicinandoci al caso atomico. Per grandi r_s , invece, la deviazione del risultato LDA dal DMC ha segno opposto, l'energia LDA cioé, é troppo negativa. Il crossing da un comportamento all'altro avviene attorno a $r_s = 2$. É evidente quindi che: a) il problema dell'LDA non é solo la self-interaction (che ha sempre lo stesso segno), b) per alti r_s (basse densitá, quindi correlazione importante) la LDA sia ragionevolmente accurata.

Nella stessa tabella sono riportati anche i valori dell'energia totale calcolati mediante VMC. Si vede come tale tecnica fornisca buoni risultati per sistemi ad alta densitá, mentre per sistemi a densitá medio-bassa ($r_s > 2$, cioé nel range delle densitá di valenza) l'approssimazione LDA, computazionalmente piú semplice, fornisce risultati piú accurati.

TABELLA VII. Energie totali (in Hartree). Confronto fra i risultati LDA, DMC, VMC e HF.

r_s	LDA	DMC	VMC	HF
0.1	-351.378	-352.145	-351.937	-351.105
0.2	-248.342	-248.844	-248.776	-247.195
0.3	-195.543	-195.616	-195.462	-194.562
0.5	-138.549	-138.664	-138.587	-137.779
1	-80.837	-80.897	-80.761	-80.133
2	-44.391	-44.401	-44.361	-43.791
3.25	-28.505	-28.499	-28.478	-27.981
4	-23.493	-23.484	-23.465	-23.003
5.62	-17.052	-17.042	-17.015	-16.629

Energie di correlazione. Le energie di correlazione del DMC e del VMC sono raccolte nella tabella VIII, insieme con i risultati DFT-LDA. L'ultima colonna riporta la percentuale di energia di correlazione *recuperata* dal VMC, rispetto a quella DMC.

TABELLA VIII. Energie di correlazione (in Hartree). Confronto fra i risultati LDA, VMC e DMC. La quantità $\Delta\%$ rappresenta la percentuale di energia di correlazione valutata al livello DMC, recuperata dal VMC.

r_s	LDA	DMC	VMC	$\Delta\%$
0.1	-1.4195	-1.0396	-0.8318	80.011
0.2	-1.4258	-1.649	-1.581	95.876
0.3	-1.3638	-1.0537	-0.9002	85.432
0.5	-1.2446	-0.8847	-0.8077	91.296
1	-1.0411	-0.7636	-0.6276	82.190
2	-0.8172	-0.6103	-0.5705	93.478
3.25	-0.6626	-0.5183	-0.4976	96.006
4	-0.5999	-0.4808	-0.4621	96.111
5.62	-0.5036	-0.4130	-0.3860	93.462

Come si può notare anche dalla Fig. 6.7 il VMC recupera ben il 90% dell'energia di correlazione, confermando sia la qualità delle nostre funzioni di trial, che l'affidabilità del conto DMC basato su queste twfs.

Il confronto tra le energie di correlazione *esatte* DMC e i risultati LDA mostra due effetti importanti.

Una prima osservazione riguarda la regione di densità medio-bassa ($r_s > 0.3$): vediamo che (come ben noto da studi precedenti) la LDA sovrastima di molto (fino al $\sim 30\%$) l'energia di correlazione *esatta*. La buona stima dell'energia totale quindi, è dovuta alla cancellazione di questo errore da parte dell'errore

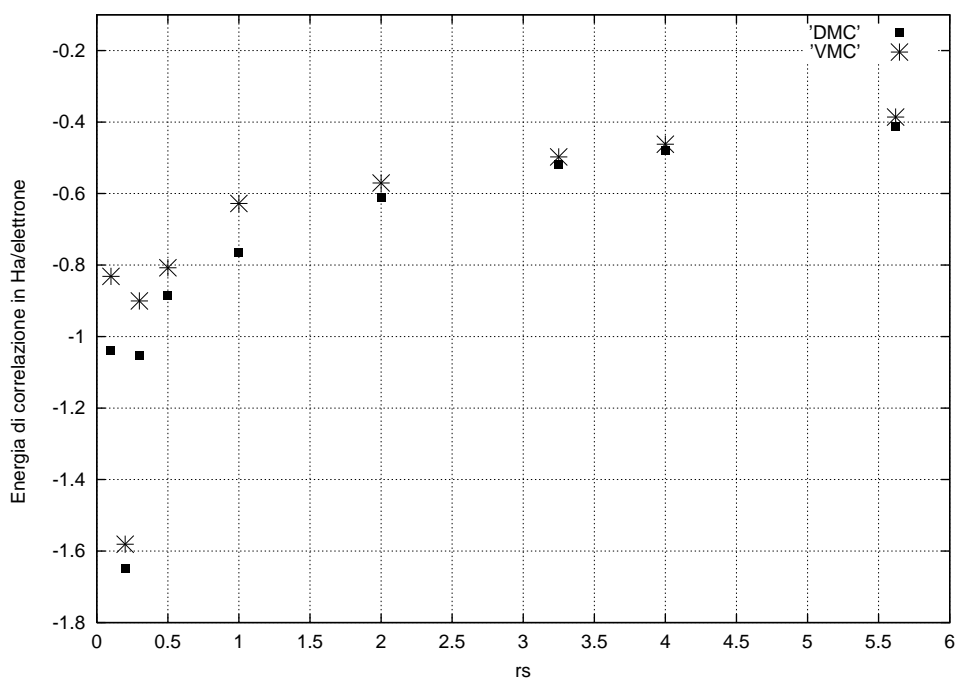


Figura 6.7: Confronto fra le energie di correlazione DMC e VMC, al variare di r_s .

(di segno opposto) dell'energia di scambio.

Piú interessante é il confronto delle energie di correlazione per r_s piccoli, per i quali la LDA prevede un andamento regolare e monotono.

I risultati DMC, invece, mostrano un comportamento ben diverso: prima di tutto l'energia di correlazione ha una variazione molto rapida in uno stretto intervallo di densitá. Inoltre, l'andamento di E_c in funzione di r_s non é monotono, ma ha un minimo tra $r_s = 0.1$ e $r_s = 0.2$, quindi proprio in vicinanza del punto per il quale la configurazione *atomica* e quella di *jellio* mostrano una degenerazione accidentale nel conto LDA. Questi andamenti sono illustrati in Fig. 6.8.

É naturale porre in relazione l'andamento anomalo dell'energia con l'in-

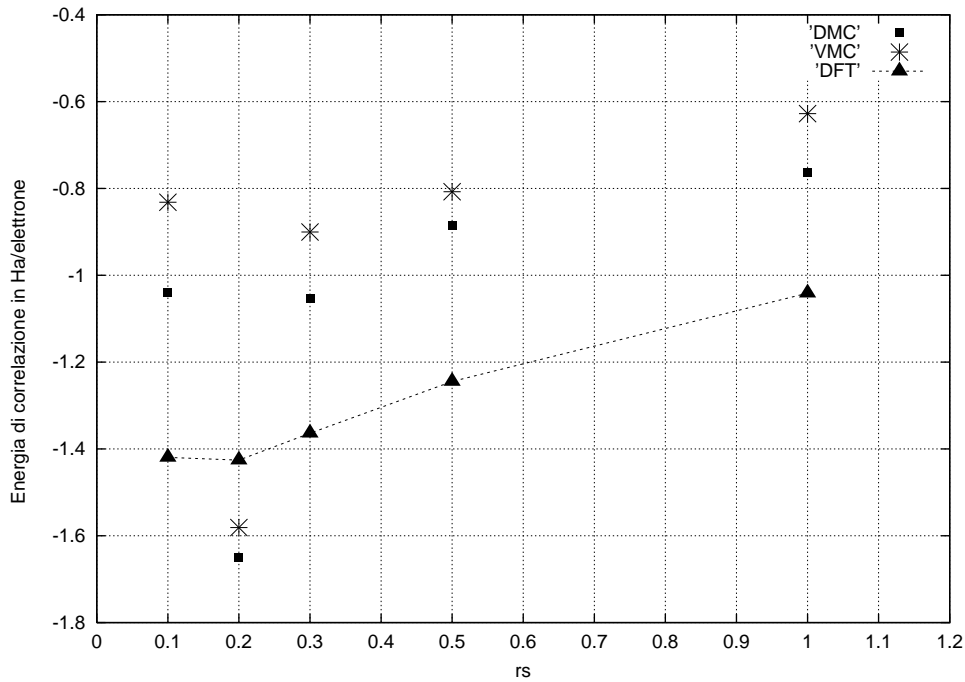


Figura 6.8: Particolare ($0.1 \leq r_s \leq 1$) del confronto fra le energie di correlazione DMC, VMC e DFT.

crocio dei livelli

$$1s \ 1p \ 1d \ 2s \quad \text{e} \quad 1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s$$

descritto sopra. Prima di tutto, abbiamo verificato che il crossing avviene tra $r_s = 0.1$ ed $r_s = 0.2$ anche considerando l'energia DMC, confermando così che questo aspetto non è un artefatto dell'approssimazione LDA. Abbiamo anche verificato che il conto DMC riproduce la differenza qualitativa delle densità elettroniche tra le due configurazioni sopra considerate, confermando l'esistenza di due diverse densità di stato fondamentale corrispondenti allo stesso potenziale esterno.

Inoltre è possibile partire dall'andamento anomalo di E_c per capire l'origine

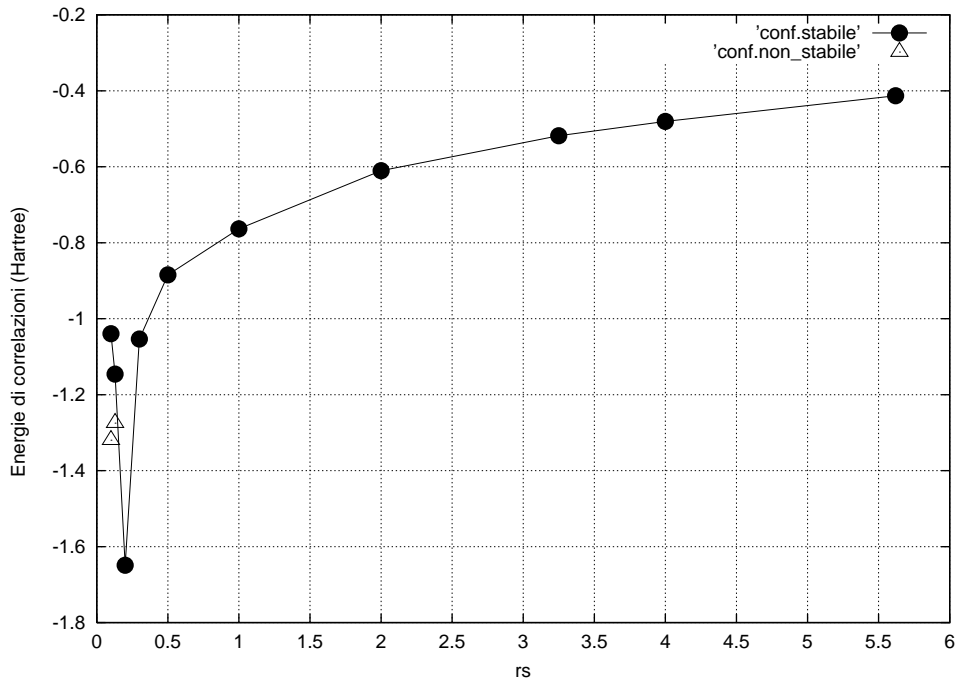


Figura 6.9: Energia di correlazione (risultati DMC) per le diverse densità. Per $r_s = 1$ e $r_s = 0.129$ è valutata anche la configurazione atomica meno stabile, rappresentata dai triangoli.

della transizione tra le due configurazioni. Interpretando l'energia di correlazione come risposta del sistema alla *perturbazione* $H_{pert} = H_{vera} - H_{HF}$, possiamo dire che:

- a) per $r_s \geq 0.5$ c'è soltanto una *piccola reazione* a tale perturbazione, come si vede dal fatto che il sistema abbassa di poco la sua energia; inoltre questo abbassamento è quasi lo stesso per un ampio range di densità ($0.5 \leq r_s \leq 5.62$).
- b) il sistema diventa invece instabile, alla luce di questa interpretazione, per $r_s \leq 0.3$, dove aumenta (in valore assoluto) considerevolmente l'energia di correlazione (cioè la risposta alla perturbazione); questo aumento può essere anche del 50% in brevissimi intervalli di densità.

In Fig. 6.9 rappresentiamo (linea continua), per i diversi valori di densità, la configurazione stabile del sistema. La configurazione meno stabile (di jellio) è riportata per i valori $r_s = 1$ e $r_s = 0.129$ (crossing).

In altre parole, il sistema manifesta la sua incipiente instabilità aumentando considerevolmente la sua energia di correlazione, finché una transizione nei livelli di particella indipendente stabilizza l'energia totale, e riporta l'energia di correlazione a valori prossimi a 1.5 eV/elettrone, che sembra il limite di stabilità per qualunque sistema elettronico.

Sottolineiamo che questo andamento anomalo di E_c non è riprodotto dalla approssimazione LDA (né da approssimazioni più recenti come la GC-LDA); il nostro confronto, quindi, individua un punto debole delle semplici approssimazioni DFT che dovrebbe motivare ulteriori sforzi per migliorare i metodi DFT attuali.

6.6 Buca di scambio e correlazione.

Mostriamo in questa sezione come il DMC fornisca informazioni dettagliate sulla struttura elettronica inaccessibili alla DFT, per la quale solo la densità media ha una descrizione esplicita, mentre tutti i dettagli della correlazione elettronica sono condensati nel funzionale E_{xc} .

Definiamo la Funzione di Correlazione di Coppia (PCF) per gli elettroni, come

$$g_{ss'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\langle n_s(\mathbf{r})n_{s'}(\mathbf{r}') \rangle}{\langle n_s(\mathbf{r}) \rangle \langle n_{s'}(\mathbf{r}') \rangle}$$

La quantità $\langle n_{s'}(\mathbf{r}') \rangle g_{ss'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ può essere interpretata come la probabilità che, dato un elettrone nella posizione \mathbf{r} con spin s , si possa trovare un'altro elettrone in \mathbf{r}' con spin s' .

Per illustrare l'andamento di queste funzioni può essere utile riferirsi al caso omogeneo ed isotropo pur sottolineando che le sfere di jellio, oggetto del nostro studio, non sono sistemi omogenei.

Per un sistema omogeneo ed isotropo di densità $n = N/V$, posso scrivere la $g_{ss'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ come

$$g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = g(r) = \frac{\langle n_s(\mathbf{r})n_{s'}(0) \rangle}{n^2}$$

con $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$.

L'approssimazione HF, che ricordiamo trascura la correlazione elettronica, mostra il seguente comportamento per un gas di elettroni:

$$\begin{cases} g_{\uparrow\uparrow}^{HF}(r) = 1 - [F(k_F r)]^2 \\ g_{\uparrow\downarrow}^{HF}(r) = 1 \end{cases}$$

per cui sinteticamente

$$g_{ss'}^{HF}(r) = 1 - [F(k_F r)]^2 \delta_{ss'}$$

con

$$F(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3}$$

Il comportamento della $g_{ss'}^{HF}(r)$ è mostrato in Fig. 6.10. Si noti come a livello HF, la posizione di elettroni di spin opposto è completamente scorrelata.

Nelle Figg. 6.11 e 6.12 confrontiamo le PCFs ottenute rispettivamente con il metodo DMC e HF per indagare l'importanza del termine di correlazione. Il sistema ha densità di background $r_s = 0.1$ (nella configurazione atomica). Come si può notare, mentre per il caso spin parallelo le PCFs sono quasi sovrapposte (caso in cui il termine di scambio è quello preponderante), il caso spin antiparallelo mostra la differenza tra i conti DMC e HF: la presenza della pur piccola buca di correlazione, mostrata dal risultato DMC, è un'ulteriore riprova dell'importanza del termine di correlazione e della necessità di tenere in considerazione tale termine per calcoli accurati sui sistemi elettronici.

Nelle Figg. 6.13 e 6.14 sono stati riportate le stesse quantità per una densità di background $r_s = 0.2$ (configurazione di jellio).

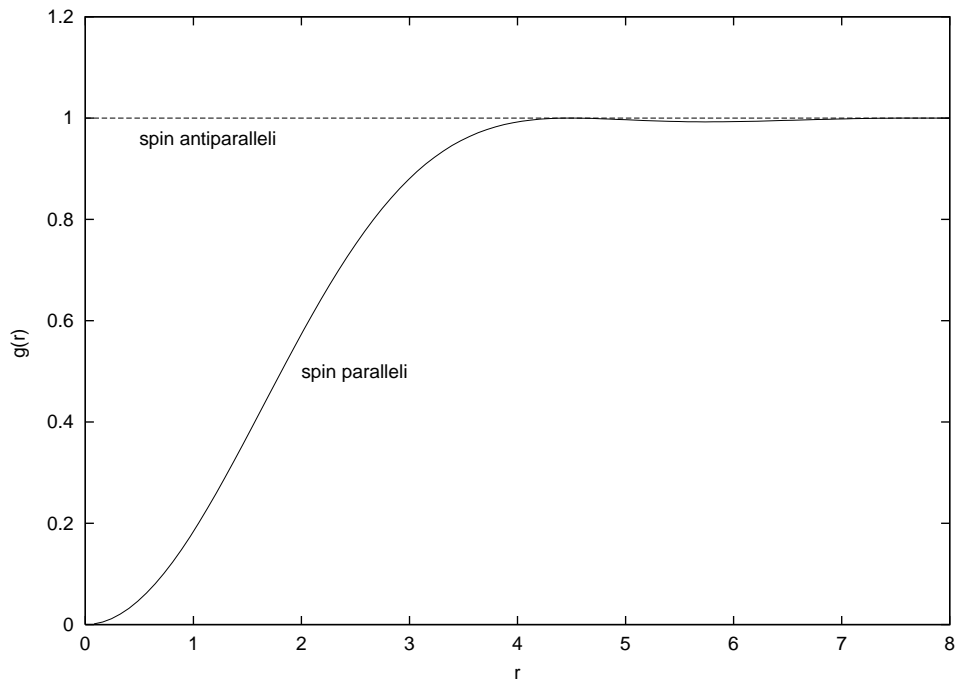


Figura 6.10: PCF in approssimazione HF.

Mostriamo infine, in Fig. 6.15, il confronto tra le PCF (caso spin parallelo) della configurazione atomica e di jellio per $r_s = 0.1$. In questo caso la differenza fra le due curve è evidente: due configurazioni differenti infatti, presentano termini di scambio sensibilmente differenti.

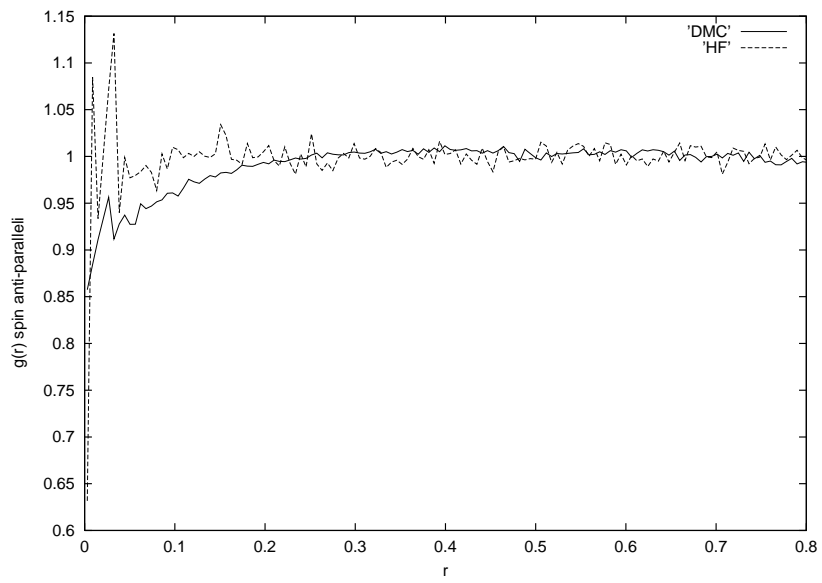


Figura 6.11: Densità di background $r_s = 0.1$

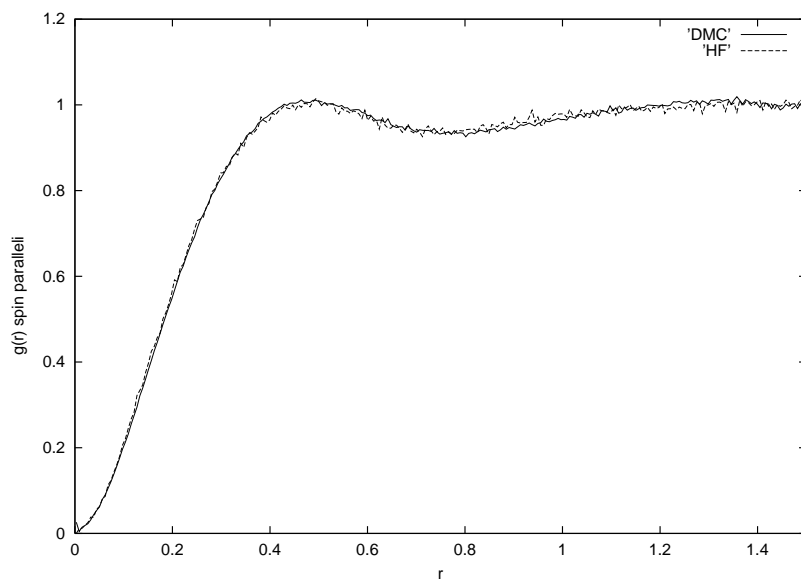


Figura 6.12: Densità di background $r_s = 0.1$

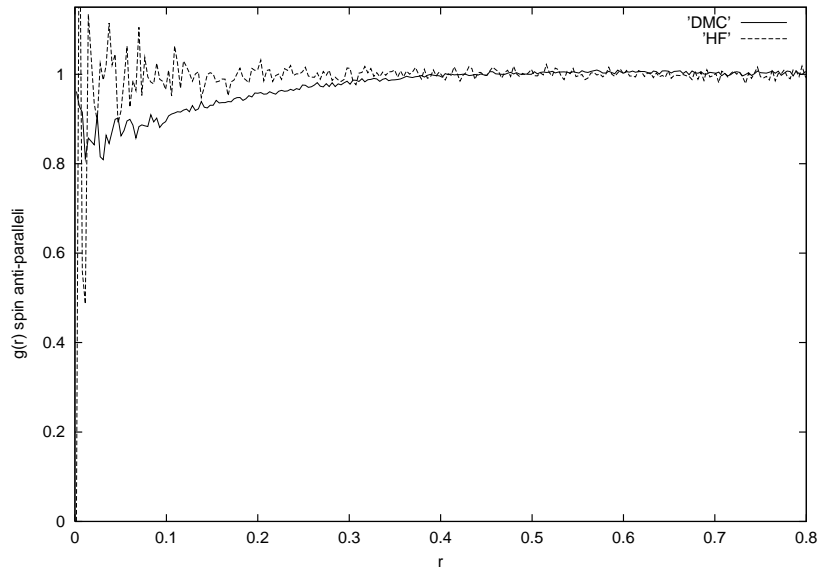


Figura 6.13: Densità di background $r_s = 0.2$

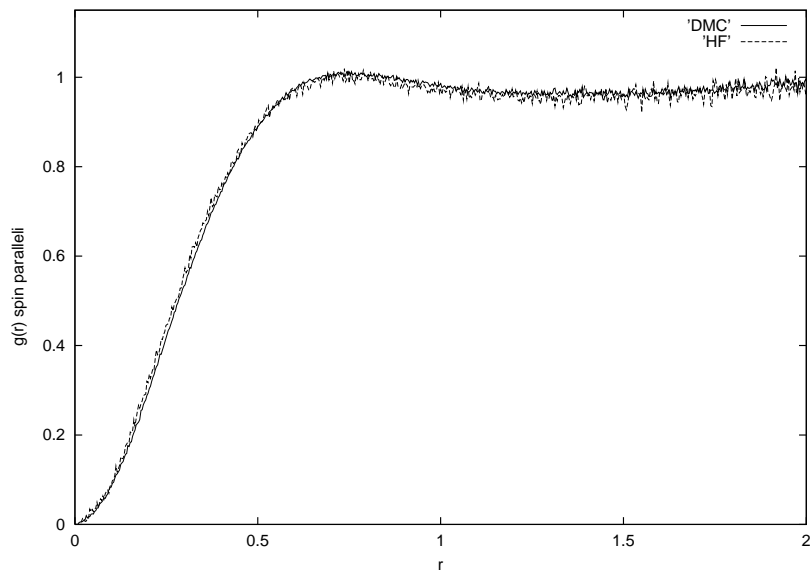


Figura 6.14: Densità di background $r_s = 0.2$

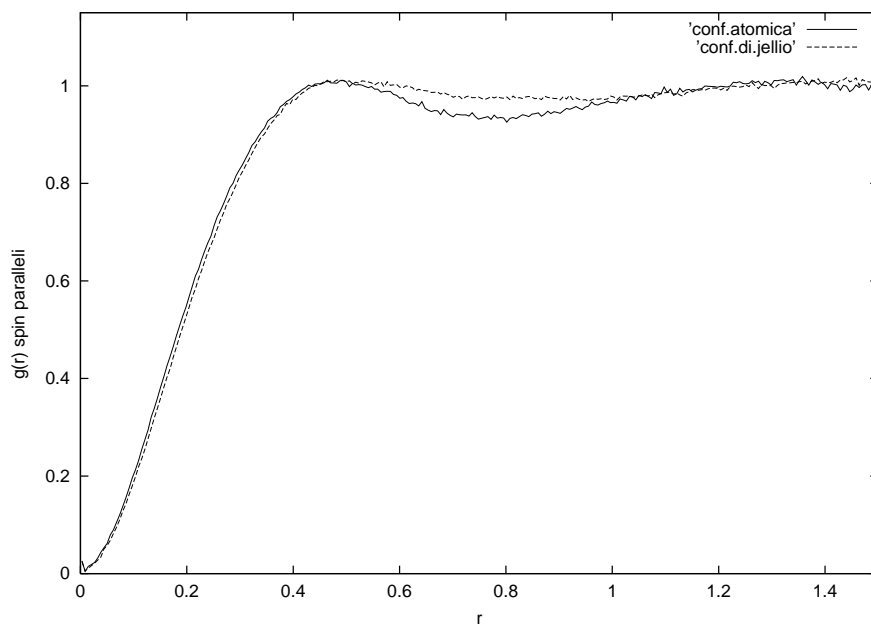


Figura 6.15: Densità di background $r_s = 0.1$

Capitolo 7

Conclusioni

Con questo lavoro di tesi descriviamo uno studio computazionale delle proprietà elettroniche in sistemi inhomogenei contenenti poche decine di elettroni, per i quali l'importanza della correlazione elettronica è amplificata dalle piccole dimensioni del sistema. In particolare abbiamo usato semplici modelli, come il jellium model, ampiamente utilizzato nella fisica dei clusters di metalli alcalini.

Come primo passo abbiamo implementato programmi Quantum Monte Carlo, nelle varianti Variational e Diffusion, capaci di trattare sistemi di dimensioni sino a ~ 100 elettroni. Nel nostro lavoro ci siamo concentrati su sistemi sferici di 20 elettroni, per i quali abbiamo prodotto i risultati più accurati.

Dopo aver ottenuto dei risultati preliminari a livello DFT, abbiamo utilizzato i calcoli QMC per confronti accurati tra i due livelli di risultati, focalizzandoci sulle due grandezze chiave del DFT, cioè l'energia totale del sistema di elettroni e la sua densità.

Abbiamo inoltre analizzato aspetti non direttamente accessibili al DFT, come le funzioni di distribuzione radiale.

I nostri risultati confermano che la descrizione della densità elettronica

fornita dalle ricette semplici per il DFT (quali la LDA) è eccezionalmente accurata, mentre una buona stima dell'energia totale richiede l'uso di approssimazioni DFT più sofisticate, quali la meta-GGA introdotta da Perdew in Ref. [70].

Nel corso dei nostri calcoli, abbiamo individuato un sistema anomalo: tale sistema presenta due soluzioni degeneri e di ugual simmetria, ma diversa distribuzione elettronica, in apparente contrasto con l'enunciazione standard del DFT (espressa in tal caso dal teorema di Hohenberg e Kohn) che stabilisce una relazione biunivoca tra la densità elettronica e il potenziale esterno. I conti QMC, inoltre, mostrano un andamento peculiare della energia di correlazione in prossimità del punto di degenerazione, che suggeriscono una forte analogia tra il fenomeno da noi osservato e i comportamenti *non-analitici* dei sistemi classici in prossimità di transizioni di fase. Inoltre, osserviamo che nessuna delle approssimazioni semplici del DFT riproduce queste anomalie nella energia di correlazione, individuando così un evidente punto debole nelle attuali implementazioni della DFT. L'analisi di questa nostra osservazione *sperimentale* richiederà ulteriori calcoli e approfondimenti, e promette di portare a risultati importanti sia dal punto di vista pratico che concettuale.

La nostra ricerca pertanto continua su due linee distinte:

- Fornire dati virtualmente esatti per verificare i risultati DFT ed eventualmente cercare di migliorare le attuali ricette DFT. Il progetto immediato è di analizzare le proprietà di sistemi più grandi (fino a 100 elettroni), per i quali disponiamo di tutti gli strumenti di calcolo necessari. Il progetto a più lunga scadenza è di analizzare le proprietà elettroniche di una superficie piana di jellio, intesa come limite termodinamico dei nostri sistemi inomogenei.
- Identificare altre situazioni anomale ed investigarle a fondo, al fine di chiarire e rafforzare le basi della Teoria del Funzionale della Densità.

In particolare, transizioni simili a quella individuata nella presente tesi devono avvenire anche in sistemi più grandi, e miriamo a calcolare il potenziale esatto di Kohn-Sham in prossimità di queste anomalie, per capire più a fondo la relazione tra densità elettronica, potenziale esterno e potenziale autoconsistente.

Appendice

1. Algoritmo DFT. All'interno dello schema KS, il problema a molti corpi è ricondotto alla risoluzione dell'equazione di Schrödinger a singola particella:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r})$$

che in unità atomiche $\hbar = m = 1$ diventa

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Assumiamo nel nostro modello (spherical jellium model) che il potenziale effettivo del sistema sia a simmetria sferica. Scritto allora il laplaciano in coordinate sferiche, separiamo l'eq. di Schrödinger in una parte angolare e in una radiale; la soluzione della parte angolare è costituita dalle armoniche sferiche $Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi)$. Il problema è ora spostato alla determinazione di autovalori ed autofunzioni dell'equazione radiale :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) + \left[2(E - V) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \phi_i = 0 \quad (7.1)$$

Ponendo $\phi_i = \frac{u_i}{r}$ segue

$$\begin{aligned} u_i'' + \left[2(E - V) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_i &= 0 \\ -\frac{1}{2}u_i'' + \mathcal{V}u_i &= \mathcal{E}_i u_i \end{aligned} \quad (7.2)$$

con

$$\mathcal{V} = \sum \left\{ \begin{array}{l} \text{background ionico} \\ \text{termine centrifugo} \\ \text{termine medio di Hartree} \\ \text{scambio e correlazione} \end{array} \right.$$

Le condizioni asintotiche per le u_i sono

$$\begin{aligned} u(r \rightarrow 0) &= r(a + br^2) = u_1(r) \\ u(r \rightarrow \infty) &= re^{-\lambda r} = u_2(r) \end{aligned}$$

Per sistemi come i clusters il potenziale $\mathcal{V}(r)$ ha una forma simile a quella descritta dal potenziale Wood-Saxon

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + \exp \frac{r-R}{a}}$$

Dal punto di vista numerico l'integrazione della (7.2) può risultare fortemente instabile: la strategia seguita prevede allora di integrare l'equazione (7.2) da zero fino ad un valore $R_{matching}$ (dell'ordine di alcune unità atomiche) utilizzando la funzione $u_1(r)$; inoltre si integra la stessa equazione da $+\infty$ (in realtà da R_{MAX}) al valore $R_{matching}$, procedendo a ritroso ed ottenendo la funzione $u_2(r)$; i processi di integrazione vengono eseguiti con il metodo *predictor-corrector*. Il valore $R_{matching}$ viene deciso imponendo la continuità della funzione $u = u_1 \cup u_2$ in $r = R_{matching}$.

Un primo ciclo (interno) a questo punto fa variare l'energia \mathcal{E}_i fino a quando (se è possibile) anche la derivata prima di u è continua in $r = R_{matching}$; l'ulteriore condizione da verificare è che il numero di nodi di u sia uguale a quello previsto e cioè $n - l - 1$.

Un secondo ciclo (esterno) invece fa variare il potenziale efficace¹ per far convergere la soluzione; per stabilire quando la convergenza è stata raggiunta, ad ogni passo l'algoritmo esegue un test sui valori di ingresso e di uscita dell'energia; se non si verifica $\mathcal{E}^{in} = \mathcal{E}^{out}$, cioè la situazione in cui la convergenza è raggiunta, viene variato il valore di \mathcal{V} e viene eseguito un altro step. Il procedimento continua fino a convergenza.

¹Il potenziale che entra in gioco in ogni iterazione viene valutato in base al valore che esso assume allo step precedente. Per il primo step può essere preso il potenziale di Wood-Saxon (ma non è necessario).

2. Algoritmo DMC. Prima di iniziare il run DMC, bisogna generare un set di configurazioni indipendenti (walkers) che costituiranno la popolazione da ottimizzare. È possibile scegliere un buon numero di tali configurazioni, ad esempio 5000, in un run VMC precedente². Tale run VMC ci dà inoltre una funzione d'onda *ottimizzata* che utilizziamo come funzione d'onda trial. Ciò equivale a scegliere per la densità di probabilità iniziale $f(\mathbf{R}, 0)$ la quantità $|\psi_T(\mathbf{R})|^2$.

1. Per $t=1$ a T (faccio un run di lunghezza T)
2. Per ogni walker $(\mathbf{R}_\alpha, w_\alpha)$ $\alpha = 1$ a N_{conf}
3. Per ogni elettrone $i=1$ a $N_{elettroni}$
4. Calcolo il termine di drift $\bar{\mathbf{V}}(\mathbf{R})$ in accordo con la (3.6) e lascio diffondere per un tempo τ il walker in accordo con la parte gaussiana (la parte di diffusione) della funzione di Green G ; vedi la (3.5).
5. Se l'elettrone attraversa la superficie nodale (può succedere, nonostante la densità dei walkers sia molto bassa in prossimità dei nodi, perché il time-step è finito), la mossa viene rifiutata. In questo modo l'equazione di Schrödinger è risolta in ogni volume nodale separatamente.
6. Calcolo il termine branching $\bar{S}(\mathbf{R})$ in accordo con la (3.7)
7. Per soddisfare la condizione di bilancio dettagliato, dopo aver mosso l'elettrone (e aver verificato che non attraversi un nodo allo step 5) accetto la mossa con probabilità

$$A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \tau) = \min\left(1, \frac{|\psi_T(\mathbf{R}')|^2 G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau)}{|\psi_T(\mathbf{R})|^2 G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \tau)}\right)$$

²Per prendere 5000 configurazioni indipendenti, occorre avere a disposizione un run VMC molto lungo, sul quale andare a scegliere in maniera random le configurazioni, che non dovranno essere correlate fra di loro: in un generico run VMC infatti, vengono di solito eseguiti 50 milioni di step.

Se la G fosse esatta, W sarebbe unitario e quest passo potrebbe essere saltato.

8. Termina il ciclo sugli elettroni iniziato allo step 3.
9. Il rapporto fra gli spostamenti quadratici medi accettati e rifiutati definisce di volta in volta un time step diverso (time step efficace)

$$\tau_e = \frac{\tau \langle r^2 \rangle_{accettate}}{\langle r^2 \rangle_{tentate}} \quad (7.3)$$

Infatti la distanza quadratica media raggiunta da un walker, in un processo diffusivo é

$$\langle r^2 \rangle = 6D\tau \quad (7.4)$$

secondo la legge di Einstein. Poiché ciò che in pratica si verifica é :

$$\langle r^2 \rangle_{accettate} = 6D\tau_e \quad (7.5)$$

Combinando insieme queste ultime due equazioni si perviene alla (7.3).

10. Dopo aver mosso tutti gli elettroni, la configurazione risultante subisce il processo di branching. Cioé si valuta la quantità

$$M = \text{int} \left[\exp^{-\tau_e \left(\frac{E_L(\mathbf{R}) + E_L(\mathbf{R}')}{2} - E_T \right)} + \xi \right]$$

con $\xi \in (0 : 1)$ numero random.

Se $M = 0$ la configurazione viene eliminata dalla popolazione; se $M > 0$, M copie della configurazione sono aggiunte alla popolazione per il prossimo time step.

11. Faccio un update sui valori di aspettazione di tutte le osservabili. Calcolo in particolare la media dell'energia locale $E_L(\mathbf{R})$ come stima dell'energia di stato fondamentale E_0 , tramite la

$$E_0 = \frac{\sum M_i E_L(\mathbf{R}_i)}{\sum M_i}$$

Per una migliore convergenza, faccio la media tra la *vecchia* E_T e l'attuale E_L , per ottenere la *nuova* E_T , cioè

$$E_{T,new} = \frac{E_{T,old} + E_L}{2}$$

12. Fine del ciclo sui walker iniziato allo step 2.
13. Rinormalizzo la popolazione a quella iniziale, eliminando o copiando (in maniera casuale) un certo numero di walker dalla lista esistente di configurazioni.
Occorre osservare che se e' stata inizialmente fatta una buona scelta per E_T , dopo un certo numero di iterazioni, il numero di configurazioni nell'ensemble rimane costante e non avrebbe bisogno di essere aggiustato.
14. Fine ciclo sul tempo iniziato allo step 1.
15. É possibile monitorare l'energia totale (E_0^{mixed}) lungo il run per osservare se questa quantità si é stabilizzata, oppure sta ancora diminuendo. Ciò che mi aspetto é una diminuzione con andamento esponenziale all'inizio, seguito poi da un andamento pressoché costante con piccole fluttuazioni attorno ad un valore di equilibrio. Se l'energia non si é ancora stabilizzata faccio un altro run DMC ripetendo i passi dall' 1. al 14.; la popolazione iniziale di questo nuovo run sará quella finale del run precedente.

In Fig. 7.1 é mostrato l'andamento dell'energia in funzione del tempo, per il caso $r_s = 2$. Durante il run abbiamo registrato i valori dell'energia ogni 50 passi DMC, pertanto appaiono in figura soltanto le prime 5000 iterazioni DMC.

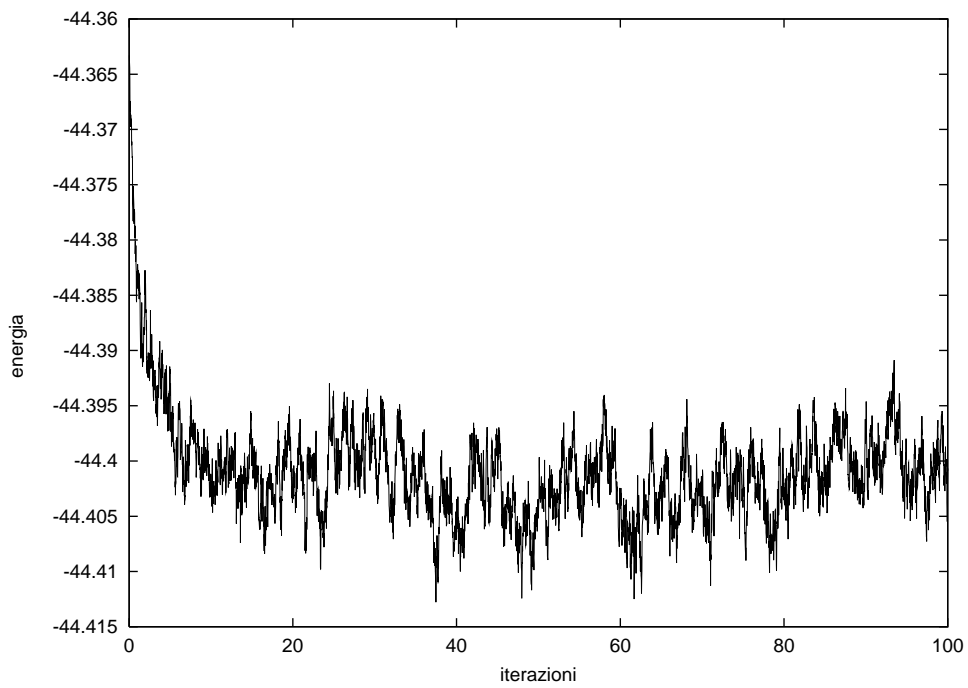


Figura 7.1: Evoluzione dell'energia DMC nel tempo.

Bibliografia

- [1] R. Car, M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)
- [2] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* Plenum, New York (1991)
- [3] R. O. Jones, O. Gunnarsson *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989)
- [4] G. Parr, W. Yang *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford) (1989) pag.156
- [5] M. Brack *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993)
- [6] Z. Yan, J. P. Perdew, S. Kurth, C. Fiolhais, L. Almeida (in via di pubblicazione)
- [7] M. Born, J.M. Oppenheimer *Ann. Physik* **84**, 457 (1927)
- [8] M. Gell-Mann, K. A. Brueckner *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957)
- [9] D. P. Young et altri *Nature* **397**, 412 (1999)
- [10] J. C. Slater, J. H. Wood *Int. J. Quantum Chem.* **4**, 3 (1971)
- [11] A. Veillard, E. Clementi *J. Chem. Phys.* **49**, 2415 (1968)
- [12] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, T. Morrison *Phys. Rev. B* **25**, 4412 (1982)

- [13] M. Moskovitz, D. P. DiLella *J. Chem. Phys.* **73**, 4917 (1980)
- [14] I. Shin, K. A. Gingerich *J. Chem. Phys.* **77**, 2490 (1982)
- [15] A. Wolf, H. H. Schimdtke *Int. J. Quantum Chem.* **18**, 1187 (1980)
- [16] J. Harris, R. O. Jones *J. Chem. Phys.* **70**, 830 (1979)
- [17] K. P. Huber *Constants of Diatomic Molecules* in American Institute of Physics Hand Book (McGraw-Hill, New York) 1972
- [18] P. E. Cade, K. D. Sales, A. C. Wahl *J. Chem. Phys.* **44**, 1973 (1966)
- [19] O. Gunnarsson, J. Harris, R. O. Jones *J. Chem. Phys.* **67**, 3970 (1977)
- [20] W. M. Huo *J. Chem. Phys.* **43**, 624 (1965)
- [21] K. P. Huber, G. Herzberg *Molecular Structure and Molecular Spectra. IV. Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold, New York) (1979)
- [22] K. Hilpert *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 161 (1979)
- [23] H. J. Werner, R. L. Martin *Chem. Phys. Lett.* **113**, 451 (1985)
- [24] D. R. Salahub *Adv. Quantum Chem.* **59**, 447 (1987)
- [25] V. E. Bondybey, J. H. English *J. Chem. Phys.* **80**, 568 (1984)
- [26] P. E. Cade, A. C. Wahl *At. Data Nucl. Data Tables* **13**, 339 (1974)
- [27] G. S. Painter, F. W. Averill *Phys. Rev. B* **26**, 1781 (1982)
- [28] E. H. Lieb, S. Oxford *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 427 (1981)
- [29] S. J. Chakravorty et alri *Phys. Rev. A* **47**, 3649 (1993)

- [30] P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev. B* **136**, 846 (1964)
- [31] M. Levy *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982)
- [32] W. Kohn, L. J. Sham *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- [33] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz *Phys.Rev. Lett.* **49**, 1961 (1982)
- [34] G. Galli, M. Parrinello *Computer Simulations in Material Science* edited by M. Meyer and V. Pontikys, Kluwer,Dordrecht (1991)
- [35] K. S. Singwi, M. P. Tosi *Solid State Physics* **36**, 177 (1981)
- [36] J. P. Perdew, A. Zunger *Phys. Rev. A* **23**, 5048 (1981)
- [37] D. M. Ceperley, B. J. Alder *Phys. Rev.* **45**, 566 (1980)
- [38] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)
- [39] U. von Barth *Phys. Rev. A* **20**, 1963 (1979)
- [40] G. Vignale, M. Rasolt *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2360 (1987)
- [41] G. Vignale, M. Rasolt *Phys. Rev. B* **37**, 10685 (1988)
- [42] A. K. Gupta, K. S. Singwi *Phys. Rev. B* **15**, 1801 (1977)
- [43] J. P. Perdew, W. Yue *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986)
- [44] G. Ortiz, P. Ballone *Phys. Rev. B* **43**, 6376 (1991)
- [45] S. Goedecker, C. J. Umrigar *Phys. Rev. A* **55**, 1765 (1997)
- [46] O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist *Solid State Communication* **24**, 765 (1977)

- [47] J. A. Alonso, L. A. Girifalco *Solid State Communication* **24**, 135 (1977)
- [48] P. Gori-Giorgi, F. Sacchetti, G. B. Bachelet (in via di pubblicazione)
- [49] D. M. Ceperley, L. Mitas *Advanced in Chem. Phys* Vol. XCIII, Edited by I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley (1986) New York
- [50] J. Paldus *Methods in Computational Physics* edited by S. Wilson and G. H. F. Diercksen (Plenum Press, New York, 1992)
- [51] S. Baroni, S. Moroni *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4745 (1999)
- [52] K. Binder *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Springer, Berlin, (1984)
- [53] C. J. Umrigar, K. G. Wilson, J. W. Wilkins *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1719 (1988)
- [54] R. Jastrow *Phys. Rev.* **98**, 1479 (1955)
- [55] G. Ortiz, P. Ballone *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994)
- [56] G. Ortiz, M. Harris, P. Ballone *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5317 (1999)
- [57] T. Kato *Comm. Pure Appl. Math* **10**, 151 (1957)
- [58] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale, K. J. Runge *J. Chem. Phys.* **99**, 2865 (1993)
- [59] J. W. Negele, H. Orland *Quantum Many-Particle Systems* Addison Wesley, New York (1988)
- [60] G. Senatore, N. H. March *Rev. Mod. Phys.* **66**, 445 (1994)
- [61] D. M. Ceperley *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978)

- [62] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin *Solid State Physics* Saunders College Publishing (1976)
- [63] W. A. de Heer *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993)
- [64] W. E. Pickett *Comput. Phys. Rep.* **9**, 115 (1989)
- [65] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Goehrlich, T. Lange *Z. Phys. D* **19**, 25 (1991)
- [66] W. A. de Heer et altri *Solid State Physics* **40**, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Academic Press, New York, 1987)
- [67] K. Selby et altri *Phys. Rev. B* **43**, 4565 (1991)
- [68] W. Ekardt *Phys. Rev. B* **29**, 1558 (1984)
- [69] M. Payami, N. Nafari *J. Chem. Phys* **109**, 5730 (1998)
- [70] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999)