



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Facoltà di Scienze e Tecnologie
Laurea Triennale in Fisica

Correzioni relativistiche a modelli atomici nella teoria del funzionale densità

Relatore: Prof. Nicola Manini

Correlatore: Prof. Roberto Guerra

Pietro Tognolina

Matricola n° 969088

A.A. 2023/2024

Correzioni relativistiche a modelli atomici nella teoria del funzionale densità

Pietro Tognolina

Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Milano,
Via Celoria 16, 20133 Milano, Italia

13 Dicembre 2024

Sommario

In questa tesi valutiamo le energie e densità elettroniche degli stati fondamentali di atomi a più elettroni ottenute mediante la teoria del funzionale densità nel metodo di Kohn-Sham modificato per tener conto degli effetti relativistici nell'energia cinetica. Adottiamo uno schema completamente autoconsistente che ci permette di valutare l'effetto dell'energia cinetica relativistica a tutti gli ordini nella costante di struttura fine α non solo sulle energie ma anche sulla densità elettronica. Confrontiamo i risultati ottenuti in questo modo con quelli ottenuti tramite il funzionale non relativistico e con i dati sperimentali quando disponibili.

Relatore: *Prof. Nicola Manini*

Correlatore: *Prof. Roberto Guerra*

Indice

1	Teoria del funzionale densità	3
1.1	Atomo a più elettroni	3
1.2	Schema di Kohn-Sham	4
1.3	Implementazione dello schema di KS non relativistico	8
1.3.1	Equazioni in forma matriciale	8
1.3.2	Ciclo autoconsistente	10
2	DFT relativistica	11
2.1	Effetti relativistici	11
2.1.1	L'interazione Spin-Orbita	12
2.1.2	L'energia cinetica relativistica	13
2.2	Implementazione dell'energia cinetica relativistica	14
2.3	Correzione al funzionale di scambio	17
3	Risultati	18
3.1	Energie di Ground State e di prima ionizzazione	19
3.2	Confronto con il metodo non relativistico	21
3.3	Effetti della correzione al funzionale di scambio	25
4	Conclusione	26
5	Ringraziamenti	29
	Bibliografia	30

1 Teoria del funzionale densità

1.1 Atomo a più elettroni

A differenza del sistema atomico avente un singolo elettrone, del quale è nota la soluzione analitica esatta, il sistema di un atomo a più elettroni non è risolvibile analiticamente. Considerando un atomo con numero atomico Z e avente N elettroni, sia

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

l'hamiltoniana non relativistica del sistema, dove $\vec{r}_i$, p_i e m_e sono rispettivamente la posizione, l'impulso e la massa dell' i -esimo elettrone e indichiamo con $r_i = |\vec{r}_i|$ e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Inoltre si ha $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$, con q_e la carica elementare e ϵ_0 la costante dielettrica del vuoto. Si suppone di trovarsi in un sistema di riferimento solidale con il nucleo, che si considera inizialmente puntiforme.

Le difficoltà nel risolvere il problema nascono dal termine di interazione tra gli elettroni. Infatti se il primo termine di Eq. (1) è separabile come somma di N hamiltoniane ad un solo corpo

$$\hat{H}_i = \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (2)$$

dove le $\hat{H}_i$ sono composte dalla somma di energia cinetica e attrazione coulombiana del nucleo per ogni elettrone i , il secondo termine non è separabile. Si potrebbe provare a risolvere l'equazione agli autovalori

$$\hat{H}\psi(q_1, \dots, q_N) = E\psi(q_1, \dots, q_N) \quad (3)$$

di questi sistemi numericamente, ma nel fare ciò uno riscontrerebbe che nel tenere conto del moto correlato di ciascuno degli N elettroni interagenti, la quantità di informazione immagazzinata nell'autofunzione cresce esponenzialmente in funzione del numero di elettroni, e presto supera la capacità di memoria di qualsiasi dispositivo elettronico odierno. (Si noti che in Eq. (3) $q_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ con σ_i che è la proiezione sull'asse z dello spin dell' i -esimo elettrone).

L'unica possibilità attuabile è quindi ricorrere a tecniche di approssimazione quali il metodo di Hartree-Fock o, nel caso specifico di questa tesi, alla teoria del funzionale densità (DFT), e più precisamente allo schema di Kohn-Sham. In generale l'idea alla base di queste tecniche consiste nel risolvere il problema per particelle indipendenti tra loro e che risentono di un potenziale efficace, il quale oltre al termine del nucleo comprende anche l'energia media di interazione tra ciascun elettrone e i restanti $N - 1$ elettroni. Una volta ottenute le autofunzioni

di singola particella $\psi_{\alpha_i}(q_i)$ per ogni elettrone i , si possono combinare tra di loro per creare la funzione d'onda del sistema. Dato che gli elettroni sono particelle indistinguibili, nel mettere insieme le loro funzioni d'onda è necessario tenere in considerazione la corretta simmetrizzazione sotto scambio di 2 particelle, e in particolare, dato che gli elettroni sono fermioni indistinguibili, è necessario che la funzione d'onda finale sia antisimmetrica. La combinazione antisimmetrica di funzioni d'onda di singola particella è il determinante di Slater:

$$\Psi_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(q_1) & \psi_{\alpha_1}(q_2) & \cdots & \psi_{\alpha_1}(q_N) \\ \psi_{\alpha_2}(q_1) & \psi_{\alpha_2}(q_2) & \cdots & \psi_{\alpha_2}(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha_N}(q_1) & \psi_{\alpha_N}(q_2) & \cdots & \psi_{\alpha_N}(q_N) \end{vmatrix}. \quad (4)$$

1.2 Schema di Kohn-Sham

Nella teoria del funzionale densità la grandezza fondamentale che caratterizza un sistema a più elettroni è la densità elettronica $n(\vec{r})$. La teoria si fonda sul teorema di Hohenberg e Kohn (1964), che essenzialmente asserisce che è possibile ricavare tutte le proprietà dello stato fondamentale di un sistema a partire solo dalla densità elettronica di tale stato fondamentale. Il teorema inoltre afferma che si può calcolare l'esatta densità di ground state a partire da un principio variazionale che dipende solo dalla densità, senza dover fare ricorso all'Eq. (3).

La densità elettronica $n(\vec{r})$ di un sistema con N elettroni è definita a partire dalla sua funzione d'onda totale $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ come

$$n(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N} \int d^3r_2 \int d^3r_3 \cdots \int d^3r_N |\psi(\vec{r}, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2, \quad (5)$$

dove si somma sui 2 livelli di spin $\sigma_i = \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ e si integra su tutte le posizioni esclusa $\vec{r} = \vec{r}_1$. Si vede facilmente che la densità elettronica è una funzione sempre non negativa, che dipende solo da $\vec{r}$ e che soddisfa la condizione di normalizzazione

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (6)$$

Il vantaggio principale nel descrivere un sistema solo tramite la sua densità elettronica è il ridotto numero di gradi di libertà della soluzione cercata. Facendo ricorso al teorema di Hohenberg e Kohn il problema si riduce alla ricerca del minimo di un funzionale

$$E_v[n] = T[n] + W_{Coul}[n] + \int d^3r v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}). \quad (7)$$

In Eq. (7) l'energia cinetica $T[n]$ e l'energia di repulsione coulombiana $W_{Coul}[n]$ tra gli elettroni sono dei funzionali universali della densità, non dipendenti quindi dal potenziale esterno $v_{ext}(\vec{r})$ del sistema specifico, che nel caso del presente lavoro è il semplice potenziale attrattivo del nucleo atomico

$$v_{ext}(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|} . \quad (8)$$

Un tentativo di formulazione del funzionale $E_v[n]$, che porti a risultati in buon accordo con metodi di calcolo più sofisticati e con i dati sperimentali, si deve a Kohn e Sham (1965). Dato il sistema di N elettroni interagenti descritto dall'operatore in Eq. (1), lo schema di Kohn-Sham prevede di considerare un sistema ausiliario, sempre avente N elettroni, ma questa volta non interagenti, con hamiltoniana

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s . \quad (9)$$

In accordo con il teorema di Hohenberg e Kohn, per questo sistema ausiliario avrò un funzionale energia

$$E_s[n] = T_s[n] + \int d^3r v_s(\vec{r})n(\vec{r}) , \quad (10)$$

per il quale l'equazione variazionale $\delta E_s[n] = 0$ fornisce l'esatta densità di ground state $n_s(\vec{r})$ corrispondente a $\hat{H}_s$. A questo punto l'asserzione chiave dello schema di Kohn-Sham è che per ogni sistema interagente esista un potenziale locale di singola particella $v_s(\vec{r})$ tale che la densità elettronica dello stato fondamentale del sistema interagente $n(\vec{r}) = n_{gs}(\vec{r})$ sia uguale alla densità dello stato fondamentale $n_s(\vec{r})$ del sistema ausiliario. Se la funzione d'onda totale del sistema è espressa tramite un determinante di Slater, è possibile riscrivere l'Eq. (5) nel seguente modo:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=-1/2}^{1/2} |\psi_{\alpha_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 . \quad (11)$$

Ogni i -esima particella di tale sistema ausiliario risolve l'equazione di Schrödinger

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) , \quad (12)$$

dove ϵ_i è l'autovalore relativo alla funzione d'onda $\psi_i(\vec{r})$. La densità $n_s(\vec{r})$ si costruisce poi tramite l'Eq. (11) scegliendo gli N autostati con autovalori ϵ_i più bassi.

Lo schema di Kohn-Sham fornisce in principio anche il modo per ricavare tale potenziale $v_s(\vec{r})$ a partire da un qualsiasi potenziale esterno $v_{ext}(\vec{r})$. Si ricava

infatti l'espressione esatta

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[n](\vec{r}), \quad (13)$$

dove il secondo termine è il potenziale elettrostatico di Hartree per una generica distribuzione di carica $\rho(\vec{r}) = -q_e \cdot n(\vec{r})$, mentre $v_{xc}[n](\vec{r})$ è il potenziale di scambio e correlazione. Quest'ultima quantità è ottenuta dalla variazione di un funzionale energia di scambio e correlazione $E_{xc}[n]$, ossia si ha

$$v_{xc}[n_{gs}](\vec{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n_{gs}}, \quad (14)$$

con n_{gs} che indica la densità di ground state, quella che minimizza il funzionale. Utilizzando l'espressione in Eq. (13) di $v_s(\vec{r})$ all'interno di Eq. (10) si ricava che il funzionale energia da minimizzare può essere scritto come

$$E_s[n] = T_s + \int d^3r v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n]. \quad (15)$$

Lo schema di Kohn-Sham non fornisce un'espressione esplicita per $E_{xc}[n]$, e in effetti è possibile ricavare questo funzionale solo tramite tecniche di approssimazione.

Di queste la più semplice è l'approssimazione di densità locale (LDA), che consiste nell'approssimare localmente la densità di energia di scambio e correlazione di un sistema avente densità elettronica $n(\vec{r})$ con quella di un gas omogeneo di elettroni di densità costante n_0 :

$$E_{xc}^{LDA}[n] := \int d^3r e_{xc}^{hom}(n_0)|_{n_0 \rightarrow n(\vec{r})}. \quad (16)$$

In particolare si ricavano le seguenti espressioni separate dei funzionali energia di scambio $E_x[n]$ e energia di correlazione $E_c[n]$:

$$E_x[n] = \int d^3r n(\vec{r})\epsilon_x(n(\vec{r})) \quad (17)$$

$$E_c[n] = \int d^3r n(\vec{r})\epsilon_c(n(\vec{r})), \quad (18)$$

dove $\epsilon_x(n)$ e $\epsilon_c(n)$ sono delle opportune energie rispettivamente di scambio e di correlazione per elettrone. La prima quantità è data da

$$\epsilon_x(n(\vec{r})) = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}, \quad (19)$$

mentre una possibile parametrizzazione di $\epsilon_c(n)$ è quella proposta da Perdew, Wang [3]:

$$\epsilon_c(n) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \cdot \ln \left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right], \quad (20)$$

dove $A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ e p sono dei coefficienti riportati in [3], mentre

$$r_s(n) = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

è il raggio di Wigner-Seitz espresso in unità del raggio di Bohr a_0 . Anche se è possibile generalizzare la LDA a casi di spin polarizzato (LSDA) [2], come in [4] ciò non sarà fatto nel presente lavoro.

Un'ultima approssimazione generale che semplifica il problema atomico è l'assunzione di simmetria sferica per il potenziale $v_s(\vec{r})$, cioè si assume che tale potenziale sia di tipo centrale. In questo modo si possono scomporre le autofunzioni $\psi_i(\vec{r})$ di Eq. (12) in una parte radiale $R_{n_i l_i}(r)$ e in una armonica sferica $Y_{l_i m_{l_i}}(\theta, \phi)$:

$$\psi_i(\vec{r}) = \psi_{n_i l_i m_{l_i}}(r, \theta, \phi) = R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_{l_i}}(\theta, \phi), \quad (22)$$

dove n_i, l_i, m_{l_i} sono gli usuali numeri quantici che determinano l'orbitale dell' i -esimo elettrone. Definendo inoltre

$$P_{nl}(r) = r \cdot R_{nl}(r), \quad (23)$$

si riscrive l'Eq. (12) in termini della nuova funzione radiale $P_{nl}(r)$ come

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + v_s(r) \right) P_{nl}^{(i)} = \epsilon_{n_i l_i} P_{nl}^{(i)}. \quad (24)$$

Infine, per atomi a sub-shell chiuse, utilizzando il teorema di addizione delle armoniche sferiche

$$\sum_{m_l=-l}^l |Y_{lm_l}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}, \quad (25)$$

si può riscrivere anche l'Eq. (11) nel seguente modo:

$$n(\vec{r}) = \sum_{n l m_l} |R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)|^2 = \sum_{n l} \frac{(2l+1)}{4\pi r^2} |P_{nl}(r)|^2 = n(r), \quad (26)$$

dove si mostra che la densità in questa approssimazione dipende solo dalla coordinata radiale e si fornisce un'esplicita ricetta per ricavarla a partire dalle funzioni d'onda radiali degli stati occupati.

Lo schema di Kohn-Sham può venire risolto mediante un ciclo autoconsistente che converge al ground state di un sistema: si risolve l'Eq. (24) per alcuni valori di l compresi tra $l = 0$ e un opportuno l_{max} , si identificano gli autovalori più bassi e da questi le subshell piene, tenendo conto della loro degenerazione orbitale e di spin, si ricava la densità attraverso l'Eq. (26) e a partire da essa si trova il nuovo potenziale $v_s(r)$ tramite l'Eq. (13). Si ripetono poi questi 3 steps fino a quando la variazione in energia del sistema tra un'interazione e la successiva non è sufficientemente ridotta.

1.3 Implementazione dello schema di KS non relativistico

Il programma che valuta l'energia e la densità dello stato fondamentale di atomi a più elettroni tramite il ciclo autoconsistente di Kohn-Sham è stato realizzato e descritto nel dettaglio in [4] e verrà qui solo riassunto.

1.3.1 Equazioni in forma matriciale

Per poter risolvere l'Eq. (24) computazionalmente si valutano le funzioni radiali su un set discreto di punti della coordinata r . Questo set di punti, detto mesh radiale, è scelto in modo opportuno per bilanciare la precisione di calcolo con il tempo di calcolo: utilizzare più punti aumenta la precisione della soluzione di Eq. (24), ma fa aumentare considerevolmente anche il tempo di esecuzione del programma. La mesh è composta di 2 parti. La prima parte copre l'intervallo $(0, r_x]$ ed è costituita da un campionamento di punti lineare, dato che ci si aspetta che la parte più significativa delle autofunzioni elettroniche sia concentrata nella regione di spazio più vicina al nucleo. Siccome poi per grandi distanze l'andamento delle autofunzioni dovrà tendere a zero in modo esponenziale, si sceglie un raggio di cut-off r_c per cui esse assumono un valore prossimo allo zero, e si campiona la seconda parte della mesh, tra (r_x, r_c) , in modo logaritmico. Questo sistema permette di risparmiare sul numero di punti a grande distanza dal nucleo per concentrare gran parte dello sforzo di calcolo nella regione dove la densità elettronica è più alta. Nel dettaglio i punti r_j della seconda parte della mesh radiale sono definiti tramite la relazione di ricorsione

$$r_j = (p + 1)r_{j-1} = r_x(p + 1)^{j-1}, \quad (27)$$

dove $r_x = \frac{0.01}{Z}a_0$, mentre p è un parametro ricavato a partire dal numero di punti della parte di mesh logaritmica N_{log} :

$$p = \left(\frac{r_c}{r_x}\right)^{1/N_{log}} - 1, \quad (28)$$

con N_{log} che è fornito al programma in input. I punti della parte lineare della mesh sono invece ottenuti campionando la regione $(0, r_c]$ con passo pr_x , e si ricava che il numero di questi punti è

$$N_{lin} = \frac{1}{p} - 1, \quad (29)$$

arrotondato all'intero più vicino. I punti $r = 0$ e $r = r_c$ sono esclusi dalla mesh, dato che il valore del potenziale e delle autofunzioni in quei punti è fissato dalle condizioni al contorno e non deve essere quindi calcolato di volta in volta. I risultanti $N_{tot} = N_{log} + N_{lin}$ punti nell'intervallo $(0, r_c)$ verranno in seguito indicati in ordine con $r_1, r_2, \dots, r_{N_{tot}}$.

Un altro dettaglio fondamentale per la risoluzione di Eq. (24) è il calcolo della derivata seconda rispetto a r di $P_{nl}(r_j)$, che si implementa su un set discreto di punti tramite il metodo delle differenze finite. Nel caso generale di una mesh di punti non equidistanti, si ha che:

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{nl}(r_j) \simeq C_{j,j-1} P_{nl}(r_{j-1}) + C_{j,j} P_{nl}(r_j) + C_{j,j+1} P_{nl}(r_{j+1}), \quad (30)$$

con i $C_{j,k}$ che sono elementi di una matrice tridiagonale definiti dalle relazioni:

$$C_{j,j-1} = \frac{2}{(r_j - r_{j-1})(r_{j+1} - r_{j-1})} \quad (31)$$

$$C_{j,j} = -\frac{2}{(r_{j+1} - r_j)(r_j - r_{j-1})} \quad (32)$$

$$C_{j,j+1} = \frac{2}{(r_{j+1} - r_j)(r_{j+1} - r_{j-1})}. \quad (33)$$

A questo punto la risoluzione dell'Eq. (24) si riduce al calcolo della soluzione dell'equazione matriciale:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} C \mathbf{P}_{nl} + A_l \mathbf{P}_{nl} = \epsilon_{nl} \mathbf{P}_{nl}, \quad (34)$$

dove $\mathbf{P}_{nl}$ è il vettore con componente j -esima $P_{nl}(r_j)$, mentre A_l è una matrice diagonale costituita rispettivamente dalla somma del termine centrifugo, del potenziale del nucleo, del potenziale di scambio e correlazione e del potenziale di Hartree, valutati ai punti della mesh nel modo seguente:

$$(A_l)_{jj} = A_l(r_j) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r_j^2} + v_{ext}(r_j) + v_{xc}(r_j) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}_j - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (35)$$

Qui per evitare la divergenza per $r \rightarrow 0$ del potenziale (8) si preferisce usare un modello con nucleo atomico di dimensione finita. Definendo $r_N = r_0 A^{\frac{1}{3}}$, dove

$r_0 = 2.36 \cdot 10^{-5} a_0$ e $A \simeq 2Z$ è il numero di massa atomica, se si considera il nucleo una distribuzione sferica uniforme di carica positiva si ricava il potenziale

$$v_{ext} = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{r_N} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{r_N^2} \right) & \text{se } |\vec{r}| \leq r_N \\ -\frac{Ze^2}{r} & \text{se } |\vec{r}| > r_N \end{cases}. \quad (36)$$

Il termine di Hartree, l'ultimo termine di Eq. (35), apparentemente dipende anche dalla parte angolare di $\vec{r}$, ma sfruttando l'ipotesi di simmetria sferica del problema si può riscrivere, attraverso semplici calcoli di elettrostatica [5], come

$$e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \frac{4\pi e^2}{r} \left[\int_0^r dr' n(r') (r')^2 + r \int_r^\infty dr' r' n(r') \right], \quad (37)$$

da cui appare chiaramente la sola dipendenza radiale.

Dalla definizione della matrice C si può notare che in generale essa non è simmetrica, perciò non è simmetrica nemmeno la matrice somma $C + A_l$, e per questo motivo non è a priori sicuro che la diagonalizzazione di quest'ultima matrice sia un'operazione possibile. La difficoltà può essere risolta introducendo le matrici diagonali $W_{jk} = \sqrt{w_j} \delta_{jk}$ e $W_{jk}^{-1} = (1/\sqrt{w_j}) \delta_{jk}$ con

$$w_j = \frac{r_{j+1} - r_{j-1}}{2}, \quad (38)$$

tenendo presente che w_1 e $w_{N_{tot}}$ sono definiti ponendo $r_0 = 0$ e $r_{N_{tot}+1} = r_c$. Riscrivendo l'Eq. (34) tramite le definizioni $\mathbf{P}'_{nl} = \mathbf{W} \mathbf{P}_{nl}$, $T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{W} C \mathbf{W}^{-1}$ e dopo aver moltiplicato a sinistra per $\mathbf{W}$ si ricava infine l'equazione matriciale agli autovalori

$$[T + A_l] \mathbf{P}'_{nl} = \epsilon_{nl} \mathbf{P}'_{nl}. \quad (39)$$

Per poter risolvere gli integrali presenti in Eq. (10) e Eq. (13) numericamente adottiamo il metodo dei trapezi:

$$\int_0^{r_c} f(r) dr \simeq \sum_{j=0}^{N_{tot}} (f(r_{j+1}) + f(r_j)) \frac{r_{j+1} - r_j}{2} = \sum_{j=1}^{N_{tot}} w_j f(r_j), \quad (40)$$

con i pesi w_i di Eq. (38) calcolati una volta per tutte all'inizio del programma.

1.3.2 Ciclo autoconsistente

Il ciclo autoconsistente di Kohn-Sham inizia fissando una densità iniziale

$$n(r) = \frac{N}{8\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad (41)$$

e quindi risolvendo l'Eq. (39) diagonalizzando la matrice $[T+A_l]$ per $l = 0, 1, \dots, l_{max}$. Per consistenza con la notazione atomica standard, etichettiamo poi gli autovalori per ogni l con $n = l+1, l+2, \dots$ in ordine crescente di energia. La diagonalizzazione è realizzata dalla funzione **dsyev** del pacchetto LAPACK. Questa funzione, oltre a restituire gli autovalori di una matrice già ordinati in ordine crescente, fornisce anche l'autovettore per ciascuno di essi. A partire dalle autofunzioni $\mathbf{P}'_{nl}$ poi riconvertite in $\mathbf{P}_{nl}$ si ricava la nuova densità elettronica $n(r)$ tramite l'Eq. (26). Con la densità così calcolata si trovano le energie di scambio e correlazione Eq. (17) e Eq. (18) e da esse si ricavano i nuovi potenziali di scambio e correlazione che compongono la nuova matrice $A_l(r)$ tramite Eq. (14). In realtà ad ogni iterazione successiva del ciclo per generare $A_l(r)$ non si utilizza esattamente il potenziale

$$v_{new}(r) = v_{ext}(r) + v_x(r) + v_c(r) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (42)$$

che potrebbe variare troppo rispetto al potenziale $v_{old}(r)$ del ciclo precedente e ostacolare la convergenza del ciclo, bensì si fa un mixing

$$v_{new}(r) = \alpha_M v_{new}(r) + (1 - \alpha_M) v_{old}(r), \quad (43)$$

con un coefficiente di mixing α_M fornito al programma in input. La convergenza del ciclo di Kohn-Sham si raggiunge quando entrambe le quantità

$$\delta E = |E_{new} - E_{old}|, \quad (44)$$

con le energie totali calcolate tramite l'Eq. (10), e

$$\delta E' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\epsilon_{new,i} - \epsilon_{old,i})^2}{N}}, \quad (45)$$

con ϵ_i che indicano gli autovalori di singola particella, risultano inferiori alla precisione richiesta fornita in input. A questo punto il ciclo si arresta.

2 DFT relativistica

2.1 Effetti relativistici

Gli elettroni legati ad un nucleo in un atomo sono caratterizzati da un'elevata velocità, dell'ordine di $Z\alpha c$, con α che è la costante di struttura fine. Tale velocità $\mathbf{v}$, anche se normalmente minore di quella della luce, è responsabile per alcune variazioni osservabili nei livelli energetici elettronici, generalmente modeste per piccolo Z , ma che diventano importanti man mano che si procede lungo la tavola

periodica verso elementi più pesanti. Per tenere conto di questi effetti nella loro interezza è necessario fare riferimento ad una teoria che ingloba i principi della relatività ristretta con quelli della meccanica quantistica: è necessario cioè passare dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger alla risoluzione dell'equazione di Dirac. Questa implica però tutta una serie di difficoltà causate dalla mancanza di limite inferiore nello spettro della particella libera di Dirac. Per una trattazione più elementare si sceglie perciò di descrivere le correzioni relativistiche rimanendo nell'ottica di un sistema descritto da un'equazione di Schrödinger ottenuta modificando opportunamente l'hamiltoniana (1).

Ci sono principalmente 2 effetti relativistici che causano un discostamento tra i livelli energetici osservati e quelli predetti da modelli non relativistici: l'interazione spin-orbita e la correzione all'energia cinetica.

2.1.1 L'interazione Spin-Orbita

Per un atomo con un singolo elettrone l'accoppiamento spin-orbita è un effetto causato dall'interazione tra il campo magnetico generato dal moto dell'elettrone relativo al nucleo e il proprio spin. Più precisamente è il nucleo che, visto dal sistema di riferimento solidale con l'elettrone, appare come una carica Zq_e in moto con velocità $-\mathbf{v}$, e crea un campo magnetico

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{E}(\mathbf{r}) \times \mathbf{v}}{c^2}, \quad (46)$$

dove

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{Zq_e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (47)$$

è il campo elettrico generato dal nucleo nella posizione dell'elettrone. Il campo in Eq. (46) interagisce con il momento magnetico di spin μ_s dell'elettrone, e ne risulta un'energia di interazione data da

$$H_{s-o} = -\frac{1}{2}\mu_s \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}). \quad (48)$$

Il fattore $\frac{1}{2}$ in Eq. (48) dipende da una considerazione non banale sul sistema di riferimento dell'elettrone che risulta accelerato. Ricordando che

$$\mu_s = g_s \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} \quad (49)$$

con g_s che è il fattore giromagnetico di spin e μ_B che è il magnetone di Bohr, e riscrivendo il campo magnetico di Eq. (46) in termini del momento angolare $\mathbf{L}$ dell'elettrone si ricava

$$H_{s-o} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (50)$$

da cui appare evidente che l'energia di interazione spin-orbita dipende dal prodotto $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$.

Il caso di atomi a più elettroni è più complicato, perché questa volta ciascun elettrone risente di un campo magnetico generato non solo dal moto del nucleo, ma anche dal moto dei restanti $N - 1$ elettroni. In questo caso si ha che resta valida l'espressione del campo magnetico Eq. (46), ma per il campo elettrico che genera $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ diventa necessario ricorrere ad un'approssimazione di campo medio. Utilizzando l'approssimazione di simmetria sferica si può dire che tale campo elettrico è radiale, e si ricava che l'energia di interazione per l' i -esimo elettrone è

$$H_{s-o}^{(i)} = \xi_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i, \quad (51)$$

dove ξ_i è una funzione radiale che dipende dal campo elettrico complessivo risentito dall'elettrone. L'energia di interazione totale H_{s-o} , data dalla somma dei contributi di Eq. (51), si può riformulare in termini del prodotto tra il momento angolare totale $\mathbf{L}$ e lo spin totale $\mathbf{S}$ del sistema: per questo motivo in atomi con subshell piene, che presentano quindi una cancellazione che porta a un valore nullo del momento angolare orbitale totale, l'effetto di interazione spin-orbita è assente, e quindi il nostro approccio scalare relativistico risulta valido.

2.1.2 L'energia cinetica relativistica

Dato un elettrone con quantità di moto $\mathbf{p}$, l'espressione classica (non relativistica) della sua energia cinetica è espressa nel primo termine di Eq. (2):

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e}. \quad (52)$$

Come risulta invece dalla teoria della relatività ristretta, l'espressione esatta dell'energia cinetica è

$$T^R = \sqrt{m_e^2 c^4 + \mathbf{p}^2 c^2} - m_e c^2, \quad (53)$$

dove $m_e c^2$ è l'energia dell'elettrone a riposo. Per velocità non relativistiche (cioè per $|\mathbf{p}| \ll m_e c$) le due espressioni precedenti si equivalgono, come è possibile notare dallo sviluppo di Taylor di Eq. (53):

$$\begin{aligned} \sqrt{m_e^2 c^4 + \mathbf{p}^2 c^2} - m_e c^2 &= m_e c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m_e^4 c^4} + \frac{1}{16} \frac{\mathbf{p}^6}{m_e^6 c^6} - \dots \right) - m_e c^2 = \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{\mathbf{p}^6}{16m_e^5 c^4} - \dots = \\ &= E_{Ha} \left[\frac{1}{2} (a_0 k)^2 - \frac{\alpha^2}{8} (a_0 k)^4 + \frac{\alpha^4}{16} (a_0 k)^6 - \dots \right]. \end{aligned} \quad (54)$$

L'energia cinetica totale del sistema è poi la somma delle energia cinetiche dei singoli elettroni.

2.2 Implementazione dell'energia cinetica relativistica

Per valutare la correzione relativistica all'energia cinetica a partire da una teoria non relativistica del funzionale densità si possono seguire diversi approcci. Una possibilità è quella di introdurre gli effetti di correzione in modo perturbativo, cioè una volta calcolate le autofunzioni di ground state dei singoli elettroni, si valuta su di esse il contributo di ordini successivi al primo dello sviluppo di Taylor dell'energia cinetica relativistica. Questo approccio è stato adottato in [6] per il modello Hartree-Fock. Un'altra possibilità è quella di implementare l'energia cinetica relativistica direttamente in Eq. (9), in modo da generare un ciclo autoconsistente di KS che tiene conto in maniera esplicita dell'energia cinetica relativistica degli elettroni. Questa è la strada che adottiamo nel presente lavoro.

Inizialmente si può immaginare di introdurre i termini correttivi di ordini successivi al primo dello sviluppo in Eq. (54) direttamente nell'equazione di Schrödinger (24) del sistema ausiliario. Questo si può fare per esempio considerando il termine di ordine α^2 nello sviluppo (54) dell'energia cinetica relativistica. Ricordando che, a fissato moto angolare corrispondente al momento angolare l , in termini della coordinata radiale e delle funzioni $P_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ si ha

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right), \quad (55)$$

da cui

$$\begin{aligned} -\frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3c^2} &= -\frac{1}{8m_e^3c^2} \left[-\hbar^2 \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \right]^2 = \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m_e^3c^2} \left(\frac{d^4}{dr^4} - \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{d^2}{dr^2} \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{l^2(l+1)^2}{r^4} \right). \end{aligned} \quad (56)$$

A questo punto si può implementare computazionalmente questa correzione definendo la matrice diagonale B_l i cui elementi si ottengono valutando la funzione

$$B_l(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (57)$$

sui punti della mesh e ricordando la definizione della matrice T in sez. 1.3.1, per poi definire a partire dall'Eq. (56) la matrice

$$R_l = \frac{\alpha^2}{2E_{Ha}} (T \cdot T + B_l \cdot T + T \cdot B_l + B_l \cdot B_l), \quad (58)$$

in cui si è sfruttata la relazione $m_e c^2 = \frac{E_{Ha}}{\alpha^2}$ e si è indicato con $\cdot$ l'usuale prodotto riga per colonna tra matrici. Tenendo conto di questa correzione relativistica al secondo ordine l'equazione matriciale (39) da risolvere per ogni l diventa

$$[T + A_l - R_l] \mathbf{P}'_{nl} = \epsilon_{nl} \mathbf{P}'_{nl}. \quad (59)$$

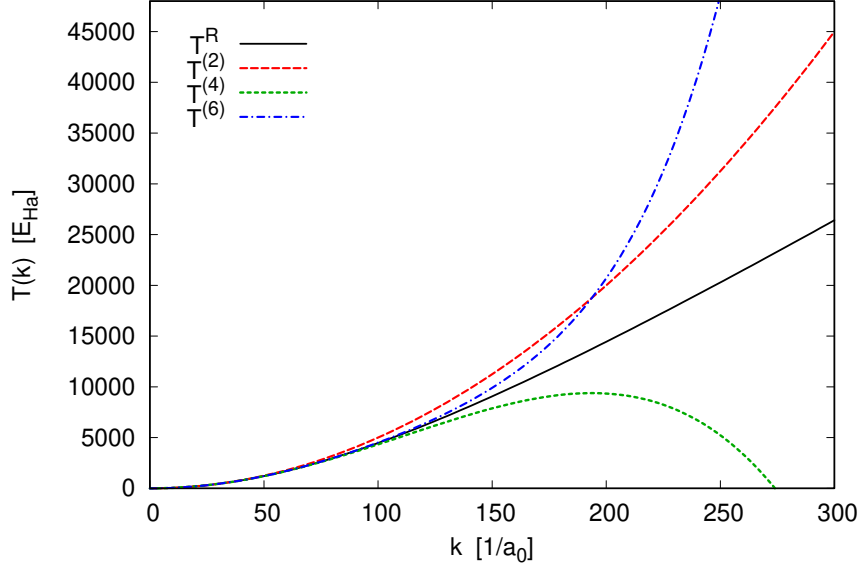


Figura 1: Energia cinetica relativistica in funzione del vettore d'onda (in nero) e approssimazioni con il suo sviluppo troncato a diversi ordini di potenze di k , vedi Eq. (54). In particolare $T^{(2)}$ (in rosso) mostra l'energia cinetica non relativistica.

In realtà si può vedere facilmente che un approccio di questo tipo non porta ad una soluzione soddisfacente.

Infatti, come mostrato in Fig. 1, le approssimazioni dell'energia cinetica relativistica divergono dall'espressione esatta, e lo fanno in maniera progressivamente più rapida all'aumentare dell'ordine di sviluppo. Addirittura nel caso dello sviluppo al quarto ordine citato in precedenza, si ha un massimo in corrispondenza di $k = \sqrt{\frac{2}{a_0^2}} a_0^{-1} \simeq 193.8 a_0^{-1}$ e poi l'energia cinetica diminuisce verso valori negativi con un andamento $\sim -k^4$. Pertanto con questo troncamento al quarto ordine l'energia cinetica diminuisce senza limite inferiore all'aumentare della velocità degli elettroni. Per questo motivo la diagonalizzazione della matrice di Eq. (59) risulta instabile, con autovalori che divergono a $-\infty$ al raffinarsi della mesh radiale. Questa divergenza può essere curata introducendo anche il successivo termine $\propto k^6$ dello sviluppo in Eq. (54). In questo modo si ottiene in effetti un'approssimazione dell'energia cinetica relativistica caratterizzata da una funzione monotona crescente ($T^{(6)}$ in Fig. 1), che per grandi k si discosta vistosamente da T^R , ma che permetterebbe almeno la diagonalizzazione numericamente stabile della matrice corrispondente. Si è scelto però di seguire un metodo diverso.

L'idea è quella di utilizzare all'interno del ciclo di Kohn-Sham l'espressione esatta dell'energia cinetica relativistica invece che il suo sviluppo troncato ad un

certo ordine in α . Per fare ciò si può notare che l'espressione di T^R è una funzione dell'operatore $\mathbf{p}^2$, il quale può essere espresso in coordinate radiali come indicato in Eq. (55). Dalla teoria degli operatori in meccanica quantistica [7] è noto inoltre che dato un generico operatore hermitiano $\hat{O}$ è sempre possibile esprimerlo come

$$\hat{O} = \hat{U} \hat{D} \hat{U}^{-1}, \quad (60)$$

dove $\hat{U}$ è un operatore unitario le cui colonne sono costituite dagli autovettori di $\hat{O}$, mentre $\hat{D}$ è un operatore diagonale formato dagli autovalori di $\hat{O}$. Data ora questa rappresentazione è possibile esprimere una funzione dell'operatore $\hat{O}$ come

$$f(\hat{O}) = \hat{U} f(\hat{D}) \hat{U}^{-1}, \quad (61)$$

dove $f(\hat{D})$ è l'applicazione della funzione f ai singoli elementi diagonali di $\hat{D}$. Applicando questa osservazione è sufficiente quindi diagonalizzare l'operatore $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ per ogni l , sostituire nella matrice diagonale fatta dai suoi autovalori ϵ_{nl}^{NR} il risultato dell'espressione

$$T^R(\epsilon_{nl}^{NR}) = \frac{E_{Ha}}{\alpha^2} (\sqrt{1 + 2\alpha^2 \epsilon_{nl}^{NR}} - 1) \quad (62)$$

e moltiplicare a sinistra e a destra rispettivamente per $\hat{U}$ e $\hat{U}^{-1}$.

Diagonalizzare l'operatore $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ nel contesto di una regione spaziale sferica con un certo raggio di cut-off r_c corrisponde a risolvere il problema di una particella libera in una buca di potenziale sferica infinita avente appunto raggio r_c . Questo problema può essere risolto analiticamente, e si ricava che le autofunzioni $\psi_{nlm_l}^{NR}(r, \theta, \phi)$ del sistema possono essere fattorizzate in una parte radiale per un'armonica sferica $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$, in modo analogo a quanto fatto per il sistema atomico sotto l'approssimazione di simmetria sferica. Nel caso dell'elettrone libero la parte radiale delle autofunzioni ha un'espressione esatta che corrisponde alle funzioni di Bessel sferiche $j_l(r)$ [8]. Gli autovalori ϵ_{nl}^{NR} del sistema si ricavano a partire dagli zeri delle $j_l(r)$, tenendo conto delle condizioni al contorno del problema.

Risulta però più immediato e coerente con il metodo numerico adottato diagonalizzare $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ computazionalmente. Rappresentando questo operatore in termini delle matrici T e B_l di Eq. (58) si ha

$$T + B_l = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (63)$$

e questa è la matrice che si diagonalizza facendo ricorso (una volta per tutte all'inizio dell'esecuzione) alla già menzionata routine **dsyev** del pacchetto LAPACK, che è utilizzata già ad ogni passaggio del ciclo di KS. Seguendo i passaggi descritti nelle Eq. (61) e (62) si arrivano a costruire per ogni l delle matrici energia cinetica

relativistica T_l^R che si sostituiscono a T in Eq. (39). È importante notare che il termine centrifugo presente nella definizione (35) della matrice A_l è già compreso all'interno di T_l^R e per questo motivo va rimosso dalla prima. Definendo quindi

$$A(r) = v_{ext}(r) + v_x(r) + v_c(r) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (64)$$

e la corrispondente matrice diagonale A , si riscrive la nuova equazione in forma matriciale agli autovalori

$$[T_l^R + A]\mathbf{P}'_{nl} = \epsilon_{nl}\mathbf{P}'_{nl}. \quad (65)$$

Sostituendo ad Eq. (39) l'appena ottenuta Eq. (65) si implementa un ciclo di KS che tiene conto esattamente dell'energia cinetica relativistica dei singoli elettroni in modo completo.

Si noti che la costruzione delle matrici T_l^R è un'operazione che viene eseguita una singola volta all'inizio dell'esecuzione del programma, e che quindi non aumenta lo sforzo computazionale richiesto dal ciclo autoconsistente di Kohn-Sham rispetto al calcolo non relativistico.

2.3 Correzione al funzionale di scambio

Anche se è stata introdotta in modo completo l'energia cinetica relativistica all'interno dello schema di Kohn-Sham, non bisogna sperare di ottenere risultati troppo accurati solo grazie a questa modifica. L'accuratezza dello schema di KS infatti dipende principalmente dalla precisione dell'approssimazione del funzionale di scambio e correlazione $E_{xc}[n]$, da cui si ricava il potenziale di scambio e correlazione $v_{xc}[n]$ tramite Eq. (14). La relativamente primitiva approssimazione di densità locale non tiene in considerazione gli effetti del moto relativistico degli elettroni intorno al nucleo. Esistono però teorie avanzate che vanno ben oltre alle limitazioni della semplice LDA e che permettono di includere effetti relativistici nella formulazione di $E_{xc}[n]$.

A scopo esemplificativo si consideri ad esempio l'approssimazione di densità locale relativistica (RLDA). Se la LDA consiste nel valutare il contributo dell'energia di scambio e correlazione a partire da calcoli svolti su un gas omogeneo di fermioni nel limite non relativistico, la RLDA fa la stessa cosa incorporando però le correzioni relativistiche su tale gas di fermioni. Ciò viene realizzato in particolare risolvendo l'equazione di Dirac per gli elettroni di un gas uniforme. Dato che i risultati del calcolo non relativistico mostrano che l'energia di scambio è di circa un fattore 10 maggiore rispetto all'energia di correlazione, conviene concentrarsi sul miglioramento del primo funzionale.

In Eq. (17) si è costruito il funzionale $E_x[n]$ a partire dall'energia di scambio per elettrone indicata in Eq. (19). L'espressione dell'energia di scambio per elettrone nell'ambito dell'approssimazione di densità totale relativistica si può scrivere come una modificazione di questa funzione. Specificamente si trova [9]

$$\epsilon_x^{rel}(n(\vec{r})) = \epsilon_x^{nonrel}(n(\vec{r})) \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{\eta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \operatorname{arcsinh}(\beta) \right)^2 \right], \quad (66)$$

dove β ed η sono funzioni della densità $n(\vec{r})$ definite rispettivamente come

$$\beta = \alpha a_0 [3\pi^2 n(\vec{r})]^{\frac{1}{3}} \quad (67)$$

e

$$\eta = [1 + \beta^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (68)$$

A partire dall'energia di scambio per elettrone in Eq. (66), in modo analogo a quanto fatto in Eq. (17), si ricava il nuovo funzionale energia di scambio

$$E_x^{rel}[n] = -\frac{3e^2}{4\pi} \int n(\vec{r}) (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{\eta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \operatorname{arcsinh}(\beta) \right)^2 \right]. \quad (69)$$

Utilizzando Eq. (14) si ottiene un'espressione relativisticamente corretta per il potenziale di scambio

$$v_x^{rel} = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \left[\frac{4}{3} - 2 \left(\frac{\eta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \operatorname{arcsinh}(\beta) \right)^2 - \left(\frac{\eta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \operatorname{arcsinh}(\beta) \right) \left(\frac{\beta}{\eta} - \frac{\eta}{\beta} + \frac{2}{\beta^2} \operatorname{arcsinh}(\beta) - \frac{1}{\eta\beta} \right) \right], \quad (70)$$

che può essere usata in Eq. (64) in sostituzione alla formulazione non relativistica. Per il termine di correlazione (numericamente più modesto) ci accontentiamo dell'espressione non relativistica che si ottiene a partire dal funzionale di Eq. (18).

3 Risultati

Abbiamo ricavato tutti i risultati numerici esposti in seguito mediante l'uso di un programma che implementa il ciclo autoconsistente di Kohn-Sham in simmetria sferica, con l'utilizzo dell'energia cinetica relativistica T^R al posto della sua espressione non relativistica, come discusso in Sez. 2.2. Utilizziamo inoltre l'approssimazione al funzionale energia di scambio descritta in Sez. 2.3. Gli effetti correttivi di quest'ultima approssimazione sono analizzati in dettaglio in Sez. 3.3.

Il programma, come già spiegato, prende in input il numero di protoni nel nucleo Z , il numero di elettroni N , la quantità di punti N_{log} che andrà a comporre la parte logaritmica della mesh (da cui dipende il numero totale di punti della mesh), il raggio di cut-off r_c , il coefficiente di mixing α_M e infine la precisione δE sull'energia di ground state finale ricavata.

Per tutti gli atomi adottiamo come raggio di cut-off il valore $r_c = 20a_0$. Per questo valore di r si riscontra che le autofunzioni rilevanti di singolo elettrone, e quindi anche la densità elettronica totale, sono già sufficientemente prossime allo 0 da poter essere trascurate. Per il mixing adottiamo poi $\alpha_M = 0.3$: con questa scelta non si osserva nessun problema di convergenza del ciclo. Infine si pone $\delta E = 0.0001E_{Ha}$.

Scegliamo di studiare e valutare solo atomi per il quale l'effetto di interazione spin-orbita è assente: questi atomi comprendono sia atomi a subshell chiuse, come già spiegato, sia atomi con subshell semipiene, e in particolare gli elementi alcalini per i quali anche se lo spin totale $\mathbf{S}$ non è nullo si azzera però il momento angolare totale $\mathbf{L}$, dato che in questi atomi l'elettrone spaiato va a trovarsi su una subshell di tipo s.

3.1 Energie di Ground State e di prima ionizzazione

Il programma, oltre a restituire l'energia di stato fondamentale, fornisce anche i diversi contributi del funzionale energia che sommati costituiscono tale E_{GS} . Inoltre vengono restituite anche le autofunzioni di singolo elettrone e la densità elettronica totale valutate a fine ciclo.

Per esempio in Fig. 2 sono mostrate le $P_{nl}(r)$ dell'argon per i diversi valori dei numeri quantici n e l . È importante ricordare che le autofunzioni mostrate in figura sono quelle del sistema ausiliario di Kohn-Sham avente hamiltoniana (9) (ma con T^R al posto di T) e a priori non si può dire che il determinante di Slater costruito a partire da queste autofunzioni coincida con la funzioni d'onda totale del sistema avente hamiltoniana costruita modificando opportunamente (1). Infatti, secondo l'asserzione fondamentale dello schema di Kohn-Sham, è solo la densità elettronica $n_s(\vec{r})$ del sistema ausiliario a coincidere con la densità elettronica $n(\vec{r})$ del sistema reale.

A partire dalla parte radiale delle autofunzioni mostrate in Fig. 2, utilizzando l'Eq. (26) si ricava la densità elettronica mostrata in Fig. 3. Per essere precisi è stata plottata la distribuzione radiale $P(r) = n(r)4\pi r^2$, cioè la densità integrata sulla sfera di raggio r . In questo modo si ha che integrando su r per la condizione di normalizzazione (6) si deve ottenere il numero totale N di elettroni, che per l'argon è $N = 18$.

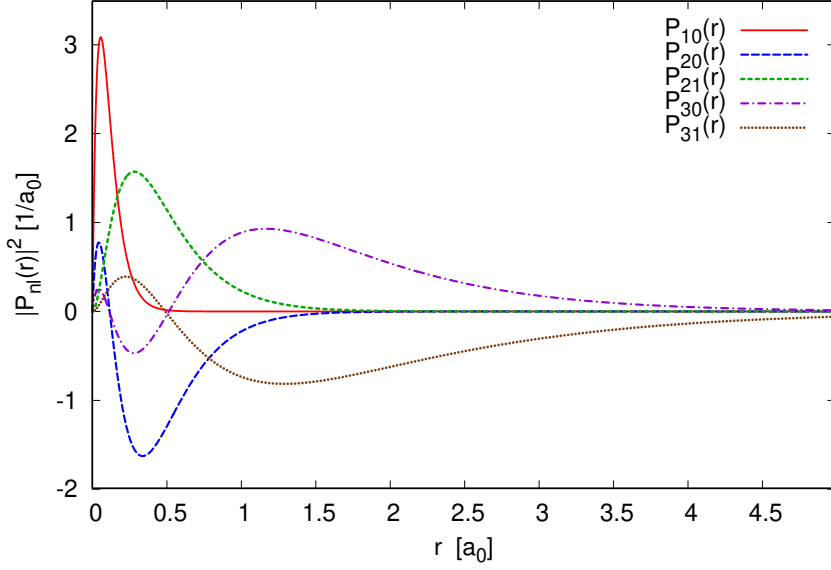


Figura 2: Parte radiale delle autofunzioni dell'argon ($Z = 18$).

Nella tabella 1 sono raccolte le energie di ground state ricavate per tutti gli atomi aventi interazione spin-orbita assente fino allo xeno ($Z = 54$). La ragione per cui si è deciso di non inserire atomi ancora più pesanti ha a che fare con la limitata precisione del metodo per questi casi, e verrà spiegata meglio nella prossima sezione. Comunque, come detto in precedenza, il programma per ciascun atomo fornisce i diversi contributi indicati in Eq. (15) del funzionale energia totale: l'energia cinetica T^R del sistema ausiliario di elettroni non interagenti, l'energia potenziale di attrazione del nucleo E_{ext} , l'energia di Hartree $E_{Hartree}$ e l'energia di scambio e correlazione divisa nei contributi individuali E_x e E_c . L'energia cinetica e il termine di Hartree sono gli unici termini positivi. Si può vedere inoltre come l'energia di scambio e soprattutto l'energia di correlazione, costruite secondo il modello della RLDA, diventano sempre meno rilevanti in percentuale all'aumentare del numero atomico Z .

Utilizzando il programma è possibile anche ricavare le energie di ionizzazione degli atomi. In effetti si possono mettere come input al programma 2 valori di Z e di N diversi tra loro, e in questo modo si trovano le energie dello stato fondamentale dei diversi ioni. Dato un certo atomo con numero atomico Z è possibile ricavare la sua energia di prima ionizzazione sottraendo alla sua energia di ground state ($N = Z$) l'energia di legame E_{GS} dello ione ottenuto a partire dall'atomo dopo aver rimosso un elettrone ($N = Z - 1$).

In generale, dato un atomo con interazione spin-orbita assente, il catione che si ottiene da esso rimuovendo un elettrone può invece presentare l'effetto spin-

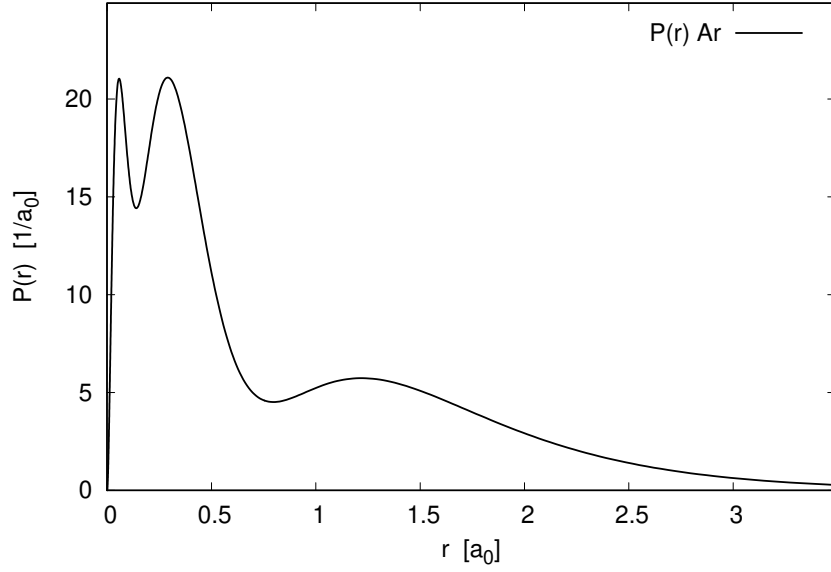


Figura 3: Distribuzione elettronica radiale dell'argon ($Z = 18$).

orbita. Per questo motivo nella tabella 2 riportiamo i dati relativi soltanto agli elementi dei primi 2 gruppi della tavola periodica: per questi elementi l'interazione spin-orbita è assente sia nell'atomo neutro sia nel monocatione. Per l'atomo di idrogeno ovviamente l'energia di prima ionizzazione coincide con l'energia di ground state.

3.2 Confronto con il metodo non relativistico

Si vogliono ora confrontare i risultati ottenuti utilizzando l'espressione relativistica dell'energia cinetica nel ciclo di KS con quelli ricavati tramite il ciclo non relativistico.

Figura 4 mostra il confronto tra la densità dello xeno ($Z = 54$) calcolata con la RLDA e con la LDA non relativistica: le differenze di densità sono particolarmente evidenti nella regione prossima al nucleo. Sono quindi gli orbitali più interni, come l'1s e il 2s, a presentare delle modifiche più marcate quando si tiene conto dell'espressione relativistica dell'energia cinetica.

In effetti questa è la regione di massima velocità degli elettroni. I picchi relativi a 1s e 2s sono significativamente più interni nella RLDA che nella LDA, poiché l'energia cinetica relativistica cresce meno rapidamente con l'impulso che l'espressione non relativistica, come si veda Fig. 1 confrontando la curva continua nera con quella tratteggiata rossa. Questa differenza permette agli elettroni di loca-

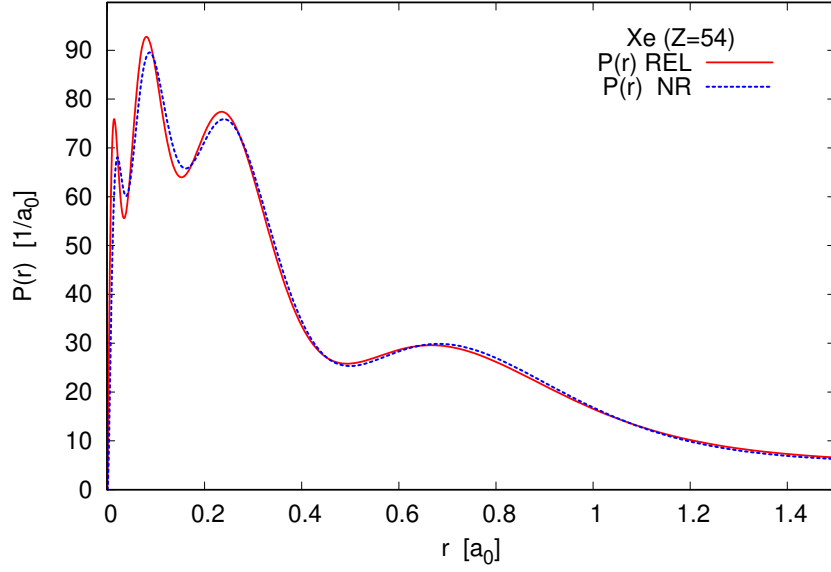


Figura 4: Confronto delle distribuzioni radiali della densità elettronica di ground state per lo xeno ($Z = 54$), ottenuta con l'espressione dell'energia cinetica classica (in blu) e con quella relativistica (in rosso). È mostrata solo la regione più vicina al nucleo, dove la differenza tra le 2 distribuzioni è più significativa.

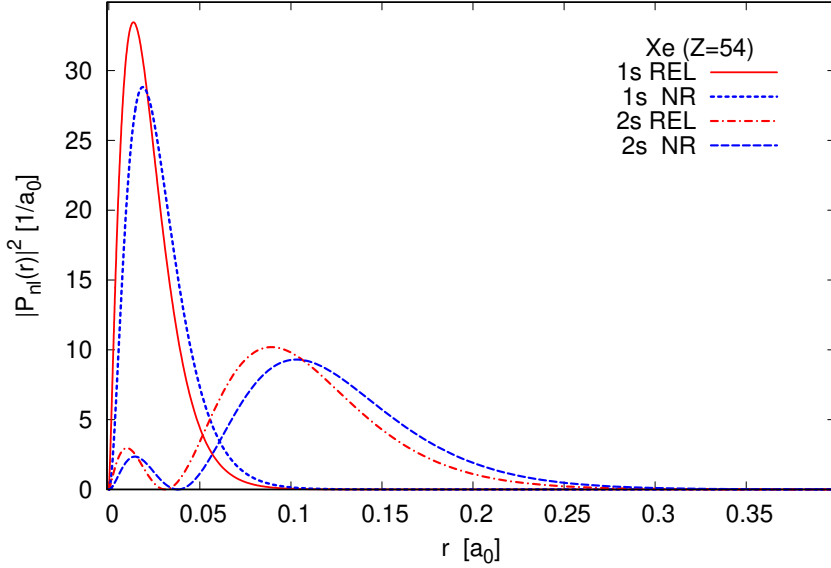


Figura 5: Distribuzione della probabilità radiale delle autofunzioni 1s e 2s dello xeno, nel calcolo non relativistico (NR) e in quello relativistico (REL).

Atomo		E_{GS}^R [E_{Ha}]	Contributi all'energia totale [E_{Ha}]				
	Z		T^R	E_{ext}	E_{Hartree}	E_x	E_c
H	1	-0.446	0.423	-0.918	0.281	-0.193	-0.039
He	2	-2.835	2.769	-6.627	1.996	-0.862	-0.111
Li	3	-7.339	7.244	-16.923	3.991	-1.491	-0.160
Be	4	-14.459	14.341	-33.405	7.120	-2.290	-0.224
Ne	10	-128.798	129.401	-312.348	65.856	-10.966	-0.740
Na	11	-162.282	163.374	-392.073	79.937	-12.710	-0.809
Mg	12	-200.352	202.110	-482.986	95.976	-14.564	-0.888
Ar	18	-532.511	544.332	-1280.417	232.798	-27.800	-1.425
K	19	-606.422	621.445	-1455.315	259.080	-30.133	-1.499
Ca	20	-685.923	704.747	-1643.868	287.319	-32.541	-1.580
Zn	30	-1831.185	1939.269	-4484.897	782.361	-65.257	-2.660
Kr	36	-2867.420	3107.737	-7073.048	1189.191	-88.019	-3.280
Rb	37	-3068.018	3339.529	-7571.396	1259.029	-91.815	-3.365
Sr	38	-3276.908	3582.856	-8092.040	1331.393	-95.660	-3.457
Cd	48	-5864.722	6762.678	-14770.339	2286.954	-139.438	-4.577
Xe	54	-7906.925	9507.047	-20209.752	2968.049	-167.056	-5.213

Tabella 1: Energia di stato fondamentale ottenuta per gli atomi con interazione spin-orbita nulla fino allo xeno ($Z = 54$) con i diversi contributi che compongono il funzionale energia.

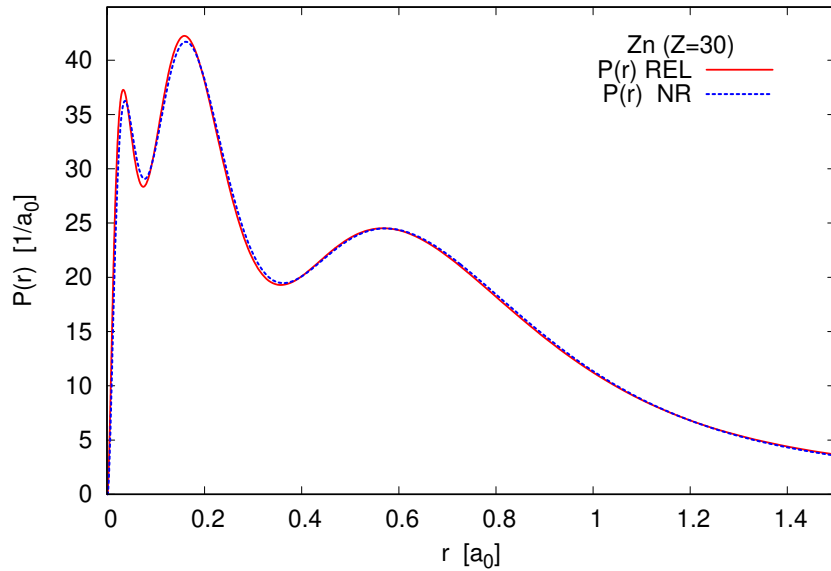


Figura 6: Come Fig. 4 ma per lo zinco ($Z = 30$).

Atomo		Energie [E_{Ha}]		
	Z	E_{GS}^R atomo	E_{GS}^R ione	E_{ioniz}
H	1	-0.446	0	0.446
He	2	-2.835	-1.862	0.973
Li	3	-7.339	-7.146	0.193
Be	4	-14.459	-14.109	0.350
Na	11	-162.282	-162.091	0.190
Mg	12	-200.352	-200.055	0.297
K	19	-606.422	-606.259	0.163
Ca	20	-685.923	-685.684	0.239
Rb	37	-3068.018	-3067.856	0.162
Sr	38	-3276.908	-3276.679	0.229

Tabella 2: Energie di ground state per i primi elementi alcalini e alcalino-terrosi e per i relativi monocationi. Le energie di prima ionizzazione E_{ioniz} per ciascun atomo si ottengono dalla differenza di queste 2 quantità.

lizzarsi maggiormente, avvantaggiandosi meglio dell'energia potenziale attrattiva del nucleo pagando un minor prezzo cinetico per questa localizzazione.

Quest'ultima constatazione è confermata dal grafico della distribuzione di probabilità radiale delle autofunzioni 1s e 2s dello xeno in Fig. 5, che mostra come queste appaiano sia nel calcolo non relativistico sia in quello in cui si utilizza l'energia cinetica relativistica. Si vede, soprattutto nel caso dell'orbitale 1s, come l'implementazione dell'energia cinetica relativistica faccia in modo che l'elettrone di questo orbitale si trovi con maggiore probabilità più vicino al nucleo.

Per atomi più leggeri le differenze sono più modeste, come illustrato in Fig. 6 per lo zinco. Per atomi molto leggeri come l'elio (Fig. 7) gli effetti relativistici sulla densità sono praticamente invisibili.

Nella tabella 3 sono riportate le energie di stato fondamentale ricavate con il metodo che utilizza l'espressione relativistica dell'energia cinetica a confronto con la DFT-LDA non relativistica e con le energie di legame sperimentali. Queste ultime sono prese dalle tabelle del National Institute of Standards and Technology (NIST) [10], che ricava le energie di ground state degli atomi tramite la somma di tutte le loro energie di ionizzazione. Per atomi leggeri la correzione relativistica è minima, ma migliora l'accordo delle energie ottenute con quelle sperimentali rispetto al caso non relativistico. Fino al calcio ($Z = 20$) si ottengono risultati in buon accordo con i dati sperimentali, con errori pari o inferiori al metodo non relativistico. Per atomi pesanti però, dove la correzione relativistica è

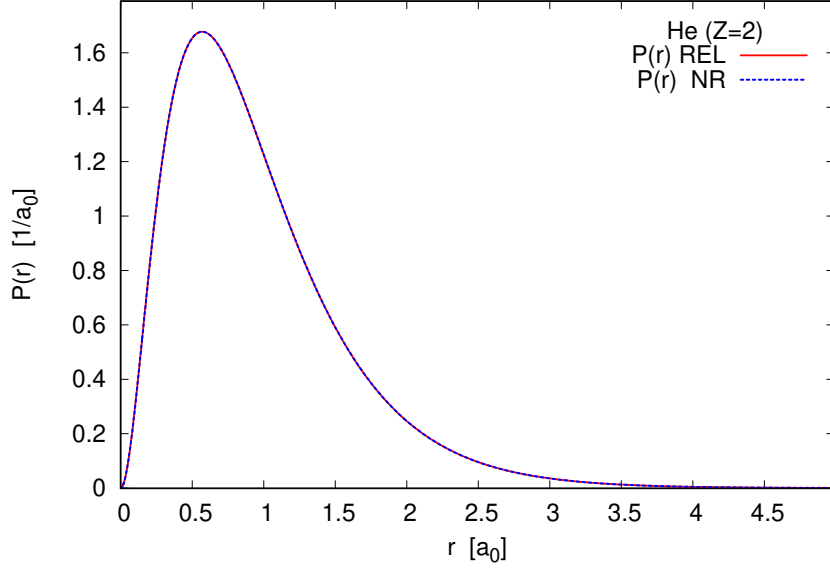


Figura 7: Come Fig. 4 ma per l'elio ($Z = 2$).

più significativa, il metodo utilizzato porta a risultati che sovrastimano di molto l'energia di legame in valore assoluto. Nel caso del radon ($Z = 86$) l'errore sull'energia di stato fondamentale del modello che abbiamo utilizzato supera il 18%. Questa grande divergenza è da imputarsi presumibilmente all'approssimazione dell'energia di scambio e correlazione realizzata con le ipotesi della RLDA.

Si riporta infine nella tabella 4 il confronto tra le energie di prima ionizzazione tra i 2 metodi di KS e quelle sperimentali. Si riscontra in generale un ottimo accordo tra le energie ricavate nei 2 metodi, con di nuovo differenze apprezzabili solo nel caso degli atomi più pesanti come Rb e Sr.

3.3 Effetti della correzione al funzionale di scambio

Si conclude infine l'analisi del modello confrontando le energie mostrate in precedenza con quelle ricavate utilizzando l'energia cinetica relativistica ma mantenendo il funzionale energia di scambio e correlazione non relativistico, quello della semplice LDA.

Tabella 5 riporta le energie di stato fondamentale ricavate con il funzionale energia di scambio non relativistico, a confronto con i risultati della RLDA già riportati. In generale si riscontrano differenze molto modeste tra i 2 funzionali sempre inferiori allo 0.5%, soprattutto nel caso di atomi leggeri, dove le 2 formulazioni risultano quasi identiche. Come si vede dalla sua formulazione in Eq. (69), il funzionale energia di scambio relativistico contiene una correzione positiva ri-

Atomo		Energie [E_{Ha}]		
	Z	E_{GS}^R	E_{GS}^{NR}	E_{GS}^{esp}
H	1	-0.446	-0.446	$-0.500 \pm 7 \cdot 10^{-13}$
He	2	-2.835	-2.835	$-2.903 \pm 9 \cdot 10^{-10}$
Li	3	-7.339	-7.335	$-7.478 \pm 5 \cdot 10^{-8}$
Be	4	-14.459	-14.447	$-14.668 \pm 2 \cdot 10^{-6}$
Ne	10	-128.798	-128.234	$-129.053 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
Na	11	-162.282	-161.441	-162.431 ± 0.004
Mg	12	-200.352	-199.142	-200.323 ± 0.006
Ar	18	-532.511	-525.958	-529.22 ± 0.09
K	19	-606.422	-598.214	-602.03 ± 0.14
Ca	20	-685.923	-675.759	-680.22 ± 0.14
Zn	30	-1831.185	-1776.622	-1794.9 ± 1.1
Kr	36	-2867.420	-2750.225	-2788.0 ± 2.3
Rb	37	-3068.018	-2936.420	-2978 ± 3
Sr	38	-3276.908	-3129.543	-3177 ± 3
Cd	48	-5864.722	-5462.544	-5588 ± 5
Xe	54	-7906.925	-7229.053	-7438 ± 5
Rn	86	-28953.058	-21861.520	23560 ± 80

Tabella 3: Confronto tra le energie di ground state ricavate rispettivamente con il metodo avente la correzione relativistica (E_{GS}^R), con il metodo non relativistico (E_{GS}^{NR}) e con le energie sperimentali.

petto al funzionale non relativistico Eq. (17), che porta ad una diminuzione in valore assoluto dell'energia di scambio, la quale risulta dunque meno negativa. Per questo motivo nella tabella 5 si può osservare che l'energia di ground state ottenuta con il funzionale energia di scambio relativistico è sempre maggiore di quella ottenuta a partire dall'approssimazione dell'energia di scambio della (meno negativa) LDA non relativistica.

4 Conclusione

In questa tesi abbiamo implementato l'energia cinetica relativistica nella sua espressione esatta all'interno del ciclo autoconsistente di Kohn-Sham. Abbiamo inoltre utilizzato l'approssimazione di densità locale relativistica per costruire il funzionale di scambio e correlazione. A partire dal ciclo così corretto rispetto

Atomo		$E_{\text{ioniz}}[E_{\text{Ha}}]$		
	Z	E^R	E^{NR}	E^{esp}
He	2	0.973	0.973	$0.904 \pm 9 \cdot 10^{-10}$
Li	3	0.193	0.192	$0.198 \pm 8 \cdot 10^{-10}$
Be	4	0.350	0.350	$0.343 \pm 3 \cdot 10^{-7}$
Na	11	0.190	0.190	$0.189 \pm 9 \cdot 10^{-9}$
Mg	12	0.297	0.296	$0.281 \pm 1 \cdot 10^{-7}$
K	19	0.163	0.161	$0.160 \pm 3 \cdot 10^{-9}$
Ca	20	0.239	0.236	$0.225 \pm 2 \cdot 10^{-11}$
Rb	37	0.162	0.154	$0.154 \pm 5 \cdot 10^{-8}$
Sr	38	0.229	0.219	$0.209 \pm 5 \cdot 10^{-9}$

Tabella 4: Confronto tra le energie di prima ionizzazione ricavate rispettivamente con il metodo avente la correzione relativistica, con il metodo non relativistico e con le energie sperimentali.

al precedente caso non relativistico, abbiamo ricavato le densità elettroniche e le energie di ground state di atomi aventi interazione spin-orbita nulla. Abbiamo ricavato anche le energie di prima ionizzazione di alcuni atomi appartenenti ai primi 2 gruppi della tavola periodica tramite la differenza nelle energie di stato fondamentale di questi atomi e dei loro rispettivi monocationi.

I risultati ottenuti sono stati confrontati sia con quelli ricavati tramite il metodo di Kohn-Sham non relativistico sia con i dati sperimentali. Osserviamo che per gli atomi più leggeri l'effetto della correzione relativistica è poco significativo, ma porta ad un leggero miglioramento nel confronto con le energie sperimentali. Per atomi più pesanti però, dove le correzioni all'energia cinetica degli elettroni sono più importanti, i risultati trovati divergono dai dati sperimentali in maniera maggiore rispetto a quelli ottenuti con il funzionale non relativistico: si osserva che se mentre il funzionale non relativistico porta a risultati che sottostimano l'energia di ground state in valore assoluto, il metodo qui implementato trova energie di stato fondamentale in modulo maggiore del valore sperimentale. Il motivo di questo discostamento è da imputarsi al metodo semplificato con cui ho trattato e implementato l'energia cinetica relativistica: la sola sostituzione dell'espressione di T^R nell'equazione di Schrödinger non è sufficiente per tenere conto in modo completo di tutti gli effetti scalari relativistici del sistema. Un approccio più rigoroso si può ottenere a partire dall'equazione di Dirac [11].

Questo lavoro potrà inoltre venire esteso con l'adozione di approssimazioni più avanzate al funzionale di scambio e correlazione per ottenere risultati più

Atomo		Energie [E_{Ha}]		
	Z	E_{GS}^R (LDA)	E_{GS}^R (RLDA)	E_{GS}^{esp}
H	1	-0.446	-0.446	$-0.500 \pm 7 \cdot 10^{-13}$
He	2	-2.835	-2.835	$-2.903 \pm 9 \cdot 10^{-10}$
Li	3	-7.339	-7.339	$-7.478 \pm 5 \cdot 10^{-8}$
Be	4	-14.461	-14.459	$-14.668 \pm 2 \cdot 10^{-6}$
Ne	10	-128.841	-128.798	$-129.053 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
Na	11	-162.341	-162.282	-162.431 ± 0.004
Mg	12	-200.432	-200.352	-200.323 ± 0.006
Ar	18	-532.828	-532.511	-529.22 ± 0.09
K	19	-606.804	-606.422	-602.03 ± 0.14
Ca	20	-686.378	-685.923	-680.22 ± 0.14
Zn	30	-1833.012	-1831.185	-1794.9 ± 1.1
Kr	36	-2870.913	-2867.420	-2788.0 ± 2.3
Rb	37	-3071.875	-3068.018	-2978 ± 3
Sr	38	-3281.157	-3276.908	-3177 ± 3
Cd	48	-5874.865	-5864.722	-5588 ± 5
Xe	54	-7923.026	-7906.925	-7438 ± 5
Rn	54	-29108.024	-28953.058	-23560 ± 80

Tabella 5: Confronto tra le energie di ground state ricavate con il funzionale energia di scambio non relativistico (LDA), con quello relativistico (RLDA) e con le energie sperimentali.

accurati.

5 Ringraziamenti

Vorrei ringraziare le persone che hanno contribuito in un modo o nell'altro al raggiungimento di questo grande traguardo. Al primo posto non posso far altro che mettere i miei genitori: grazie per i vostri sacrifici e grazie per avermi spronato ad andare avanti anche nei miei momenti più difficili. Un grazie speciale va a mio fratello Luca e, anche se non credo possa leggere queste parole, vorrei ringraziare e menzionare anche mio fratello Simone, che non è mai stato dimenticato del tutto.

Ringrazio anche tutti gli altri miei parenti, in modo particolare mio zio Carlo per distrarmi sempre con le sue chiacchierate filosofiche, ma anche tutti gli zii, zie e cugine di Triangia per il clima di allegria che mi fate respirare quando passo del tempo con voi.

Un ringraziamento è d'obbligo anche per tutti gli amici che ho fatto durante il percorso, spesso non sono molto socievole, ma vi ritengo importanti comunque.

Ringrazio anche tutta la famiglia Pelliccioni: ci vediamo poco, ma quando succede date origine ad alcuni tra i miei momenti più felici.

Vorrei infine ringraziare anche il mio relatore, il professor Manini, per avermi fatto appassionare alla fisica della materia.

Riferimenti bibliografici

- [1] N. Manini, *Introduction to the Physics of Matter: Basic atomic, molecular, and Solid-State physics*, Springer (2014).
- [2] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer (1990).
- [3] J.P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [4] L. Ravazzi, *Teoria del funzionale densità per la struttura elettronica degli atomi*, Diploma Thesis (2019), <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/ravazzi.pdf>.
- [5] D.J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics* 4th ed., Cambridge University Press (2017).
- [6] P. Chignoli, *Correzioni relativistiche dell'energia degli stati atomici*, Diploma Thesis (2020), <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/chignoli.pdf>.
- [7] W. Rudin, *Functional Analysis* 2nd ed., McGraw-Hill Education (1991).
- [8] P. Caldirola, P.R. Cirelli and G.M. Prosperi, *Meccanica Quantistica*, UTET (1982).
- [9] A.H. MacDonald and S.H. Vosko, *A relativistic density functional formalism*. J. Phys. C: Solid State Phys. 12 2977 (1979).
- [10] National Institute of Standards and Technology (NIST), *Atomic Spectra Database Ionization Energies Form*, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
- [11] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *A technique for relativistic spin-polarised calculations*. J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 3107 (1977).