



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FACOLTÀ DI SCIENZE E TECNOLOGIE

DIPARTIMENTO DI FISICA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA

Formulazione variazionale del problema inverso della DFT

Relatore:
Prof. Gianluca Colò

Candidato:
Francesco Marino

Correlatore:
Dott. Xavier Roca-Maza

Matricola: **866737**

Riassunto

Questo lavoro si incentra sul problema di determinare il potenziale nucleare efficace di particella singola, nel quale si muovono i neutroni e i protoni, a partire dalla conoscenza della densità nello stato fondamentale del nucleo.

La possibilità di ricavare il potenziale efficace dalla densità in modo univoco è assicurata dalla teoria del funzionale della densità (Density Functional Theory, DFT). I teoremi di Hohenberg-Kohn stabiliscono che esiste una corrispondenza biunivoca tra il potenziale di singola particella e la densità dello stato fondamentale di un sistema interagente. Il passo decisivo per l'applicazione pratica della DFT è però l'ipotesi di Kohn-Sham, secondo la quale per ogni sistema interagente esiste un potenziale efficace di singola particella, tale per cui un sistema di particelle indipendenti soggette a quel potenziale possiede la medesima densità nello stato fondamentale del sistema originario. Come conseguenza dei teoremi di Hohenberg-Kohn, quindi, la densità nello stato fondamentale di un dato sistema di particelle interagenti è in corrispondenza biunivoca con il potenziale efficace. Il problema di determinare il potenziale dalla densità è chiamato *problema inverso della DFT*.

Poiché l'espressione dell'interazione nucleare non è conosciuta con esattezza e i metodi many-body per ricavare un potenziale efficace sono molto complessi, in fisica nucleare si ricorre all'uso di potenziali efficaci fenomenologici. Essi dipendono fortemente da un certo numero di parametri liberi, per fissare il valore dei quali è necessario fare ricorso a procedure, non prive di ambiguità, di fit dei dati sperimentali. Il problema inverso, al contrario, consente di determinare il potenziale efficace di un dato nucleo direttamente, senza dover introdurre ipotesi sulla forma dell'interazione e senza dover fissare alcun coefficiente.

In questo lavoro si è scelto di adoperare il metodo *constrained-variational* (CV), basato sulla formulazione variazionale del problema inverso, nella quale il potenziale si ottiene come moltiplicatore di Lagrange in un problema di minimizzazione vincolata del funzionale energia. Da questo metodo è stato ricavato un programma che consente di effettuare l'inversione della densità per nuclei magici o semi-magici. Il fatto che essi siano sistemi sfericamente simmetrici consente una notevole semplificazione sia dal punto di vista analitico che da quello computazionale.

Nel lavoro è riportata l'analisi del potenziale del ^{208}Pb , ricavato da densità sperimentali parametrizzate sia neutroniche che protoniche, e del potenziale protonico del ^{40}Ca . Per valutare la qualità dei risultati, si è confrontata la densità utilizzata come dato in ingresso con quella ricavata risolvendo l'equazione di Schrödinger per il potenziale efficace. I risultati mostrano un buon grado di accuratezza, soprattutto nel caso del piombo, e provano la correttezza del metodo di inversione.

Indice

Introduzione	5
1 Background teorico	6
1.1 Richiami di meccanica quantistica	6
1.1.1 Funzioni d'onda in simmetria sferica	6
1.1.2 Oscillatore armonico isotropo	7
1.1.3 Autofunzioni dell'oscillatore armonico	8
1.1.4 Sistemi di fermioni indipendenti	9
1.2 Richiami di fisica nucleare	9
1.2.1 Concetti generali	9
1.2.2 Modello a shell	10
1.2.3 Esperimenti di scattering	13
1.2.4 Parametrizzazione delle densità sperimentali	14
2 Problema inverso della DFT	17
2.1 Introduzione alla DFT	17
2.1.1 Teoremi di Hohenberg e Kohn	17
2.1.2 Formulazione di Levy - Lieb	20
2.1.3 Metodo di Kohn-Sham	21
2.2 Problema inverso della DFT	23
2.2.1 Introduzione	23
2.2.2 Problemi inversi	24
2.2.3 Regolarizzazione	25
2.2.4 Inversione delle equazioni di Kohn - Sham e metodo vLB	25
2.2.5 Minimizzazione vincolata	26
2.2.6 Confronto tra i metodi vLB e CV	29
3 Implementazione del metodo <i>constrained-variational</i>	30
3.1 Introduzione	30
3.2 Metodo CV per sistemi sfericamente simmetrici	30
3.2.1 Densità per shell chiuse	30
3.2.2 Equazioni in simmetria sferica	31
3.2.3 Riscaldamento	32
3.2.4 Regolarizzazione	32
3.2.5 Riscrittura del problema in funzione degli orbitali riscaldati	33
3.3 Implementazione numerica	34
3.3.1 IPOPT	34
3.3.2 Discretizzazione	35
3.3.3 Calcolo del potenziale	36

4 Risultati	38
4.1 Test: l'oscillatore armonico	38
4.2 ^{208}Pb	39
4.2.1 Potenziale da densità neutronica	39
4.2.2 Potenziale da densità protonica	45
4.3 ^{40}Ca	47
4.4 Confronto con il metodo vLB	48
Conclusioni	52
A Calcolo delle variazioni e moltiplicatori di Lagrange	54
B Calcoli dettagliati	58
B.1 Funzionale obiettivo nelle variabili riscalate	58
B.1.1 Funzionale energia cinetica	58
B.1.2 Funzionale obiettivo	59
B.2 Derivate del funzionale obiettivo e dei vincoli	59
B.2.1 Gradiente della funzione obiettivo	60
B.2.2 Jacobiano dei vincoli	61
B.2.3 Hessiana	62
Bibliografia	64

Introduzione

Il nucleo è un sistema quantistico di grande complessità. Infatti, il numero di nucleoni da cui è composto, compreso tra due e qualche centinaio, è in genere superiore a quello per il quale sono possibili soluzioni esatte, ma è ben al di sotto del numero di particelle necessario per una trattazione statistica. Il suo studio rientra nell'ambito della teoria dei sistemi a molti corpi.

Rispetto ai sistemi elettronici, con i quali presenta importanti analogie fenomenologiche, il nucleo è caratterizzato da un'ulteriore difficoltà: l'espressione analitica dell'interazione nucleone-nucleone non è conosciuta con esattezza. Inoltre, per quanto esistano approssimazioni accurate, tuttavia esse includono un cospicuo numero di termini e si rivelano perciò decisamente più complicate dell'interazione coulombiana. Per la descrizione del nucleo, pertanto, è essenziale ricorrere all'elaborazione di modelli che catturino gli elementi fenomenologici fondamentali.

Importanti successi sono stati raccolti dalle teorie di campo medio o di Hartree-Fock [1]. L'ipotesi chiave di questa classe di modelli consiste nell'ipotizzare che ciascun nucleone possa essere trattato come una particella indipendente soggetta ad un potenziale efficace, risultante dalle interazioni con le altre particelle. Il problema diventa allora quello di costruire dei potenziali, motivati da considerazioni fenomenologiche, che consentano di riprodurre accuratamente i dati sperimentali relativi allo stato fondamentale di un'ampia parte della tavola dei nuclidi. Esempi di interazioni sviluppate *ad hoc* per l'utilizzo nella teoria di Hartree-Fock sono quelle di Skyrme e di Gogny [2] [3].

Tutti i potenziali in uso nei metodi di campo medio contengono una serie di parametri il cui valore deve essere determinato attraverso una procedura di fit, spesso non priva di ambiguità, su un campione di dati sperimentali. Nel presente lavoro, percorriamo una diversa strada, grazie alla quale è possibile ricavare il potenziale di singola particella formalmente esatto direttamente a partire da una densità nucleare.

Alla base di questo approccio vi è la teoria del funzionale della densità (Density Functional Theory, DFT). Il cuore della DFT risiede nei teoremi di Hohenberg e Kohn, i quali stabiliscono l'esistenza di una corrispondenza *biunivoca* tra il potenziale di singola particella e la densità nello stato fondamentale di un sistema di fermioni interagenti. Nella sua forma diretta - noto il potenziale, determinare la densità - la DFT è da tempo uno dei capisaldi della fisica della materia condensata ed è molto usata anche in fisica nucleare. Il problema *inverso* - trovare il potenziale efficace corrispondente ad una densità data -, al contrario, è stato poco studiato.

In questa tesi ci siamo concentrati sulla formulazione variazionale del problema inverso della DFT: il potenziale si trova come moltiplicatore di Lagrange in un problema di minimizzazione vincolata. Abbiamo elaborato tale metodo, detto *constrained-variational* (CV) [4], per sistemi dotati di simmetria sferica, nell'ottica di un'applicazione allo studio dei nuclei magici. Riportiamo i risultati relativi al potenziale del ^{208}Pb , ricavato dalle densità sperimentali sia di neutroni che di protoni, e del ^{40}Ca , dalla densità di protoni.

Il testo è così strutturato: nel Cap. 2 vengono richiamate alcune nozioni di base di meccanica quantistica e di fisica nucleare; il Cap. 3 è dedicato alla discussione della teoria del funzionale densità: particolare attenzione è rivolta al problema inverso; nel Cap. 4 viene descritta l'implementazione del metodo *constrained-variational* in un programma; nel Cap. 5 sono presentati i risultati dell'applicazione del metodo al ^{208}Pb e al ^{40}Ca . Seguono le conclusioni e le considerazioni su possibili sviluppi.

Capitolo 1

Background teorico

Nel presente capitolo richiamiamo alcuni elementi essenziali di meccanica quantistica e di fisica nucleare.

1.1 Richiami di meccanica quantistica

Riportiamo in questa sezione i principali risultati di meccanica quantistica per sistemi dotati di simmetria sferica. Per una discussione più completa si rimanda a Ref. [5].

1.1.1 Funzioni d'onda in simmetria sferica

La condizione che un sistema descritto da una hamiltoniana H sia sfericamente simmetrico, cioè invariante rispetto alle rotazioni spaziali attorno a qualsiasi asse, è equivalente a richiedere che H commuti con tutti le componenti del momento angolare orbitale $\mathbf{L}$. Di conseguenza, H commuta anche con l'operatore $\mathbf{L}^2$:

$$[H, L_i] = [H, \mathbf{L}^2] = 0 \quad (1.1.1)$$

Esiste allora un insieme completo di autostati simultanei di $H, \mathbf{L}^2$ e di una componente del momento angolare, per es. L_z .

Se il problema è invariante anche sotto rotazioni nello spazio di spin, valgono le analoghe regole di commutazione:

$$[H, S_z] = [H, \mathbf{S}^2] = 0 \quad (1.1.2)$$

Pertanto esiste una base $|n l m_l s m_s\rangle$ di autovettori simultanei di $H, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z$.

La funzione d'onda in rappresentazione di Schrödinger è allora fattorizzabile:

$$\psi_{nlm_l s m_s}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{sm_s}(\sigma) \quad (1.1.3)$$

dove $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ in coordinate sferiche e σ è la variabile di spin. u_{nl} è detta funzione radiale ridotta, mentre le Y_{lm} sono le armoniche sferiche.

La condizione di ortonormalità tra funzioni d'onda è in generale:

$$\sum_{\sigma} \int \psi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}, \sigma) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \sigma) d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (1.1.4)$$

Si ricordi che, in coordinate sferiche, l'elemento di volume è dato da: $d\mathbf{r} = r^2 dr d\Omega$, dove $d\Omega$ è l'angolo solido $\sin(\theta) d\theta d\phi$.

Le armoniche sferiche sono definite in maniera tale da essere ortonormali:

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (1.1.5)$$

Analogamente, per gli spinori vale la proprietà:

$$\sum_{\sigma} \chi_{s' m'_s}^*(\sigma) \chi_{s m_s}(\sigma) = \delta_{s s'} \delta_{m_s m'_s} \quad (1.1.6)$$

Segue allora che le funzioni radiali ridotte sono normalizzate:

$$\int_0^{\infty} u_{nl}^*(r) u_{nl}(r) dr = 1 \quad (1.1.7)$$

Il momento angolare totale è definito come $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Pertanto, se l'hamiltoniana soddisfa le seguenti proprietà di commutazione:

$$[H, \mathbf{L}^2] = [H, \mathbf{S}^2] = [H, \mathbf{J}^2] = [H, J_z] = 0 \quad (1.1.8)$$

esiste una base di autovettori simultanei di H e degli altri operatori sopra indicati, la quale viene detta base accoppiata e i cui elementi vengono indicati con $|nlsm_j\rangle$.

Per esempio, il termine $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ che compare nel potenziale di spin - orbita, di cruciale importanza nel modello a shell, non è invariante sotto rotazioni nello spazio fisico o nello spazio di spin separatamente, poiché commuta con $\mathbf{L}^2$ e $\mathbf{S}^2$, ma non con L_z nè con S_z . È tuttavia invariante sotto rotazioni generalizzate, di cui $\mathbf{J}$ è il generatore. Queste affermazioni diventano evidenti se si fa uso dell'identità: $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) / 2$.

Facendo uso della relazione di completezza, si può ricavare la seguente formula per la trasformazione dalla base disaccoppiata alla base accoppiata:

$$|lsjm_j\rangle = \sum_{m_l m_s} \langle lsm_l m_s | lsjm_j \rangle |lsm_l m_s\rangle \quad (1.1.9)$$

I prodotti $\langle lsm_l m_s | lsjm_j \rangle$ vengono chiamati coefficienti di Clebsch - Gordan. Proiettando Eq. 1.1.9 sul vettore $|\theta\phi\sigma\rangle$, otteniamo l'espressione delle autofunzioni della base accoppiata:

$$\psi_{nlsm_j}(r, \theta, \phi, \sigma) = \frac{u_{nlj}(r)}{r} \mathcal{Y}_{lsjm_j}(\theta, \phi, \sigma) \quad (1.1.10)$$

dove la dipendenza dalle variabili angolari e dallo spin è condensata in:

$$\mathcal{Y}_{lsjm_j}(\theta, \phi, \sigma) = \sum_{m_l m_s} \langle lsm_l m_s | lsjm_j \rangle Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{sm_s}(\sigma) \quad (1.1.11)$$

1.1.2 Oscillatore armonico isotropo

L'oscillatore armonico isotropo descrive un sistema sfericamente simmetrico nelle vicinanze dello stato di equilibrio stabile. È inoltre uno dei pochi problemi in meccanica quantistica ad ammettere una soluzione analitica. Per queste due ragioni, è utilizzato spesso come primo approccio quando si cerca di modellizzare un sistema vicino all'equilibrio.

In fisica nucleare, è utilizzato nel modello a shell come prima approssimazione del potenziale medio di singola particella al quale è sottoposto ciascun nucleone (Par. 1.2.2).

Il potenziale dell'oscillatore armonico ha la forma:

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 \quad (1.1.12)$$

Gli autovalori sono dati dalla seguente semplice formula:

$$E_N = \hbar \omega \left(N + \frac{3}{2} \right) \quad (1.1.13)$$

dove

$$N = 2(n - 1) + l \quad N \geq 0, n \geq 1 \quad (1.1.14)$$

Gli autovalori dell'energia dipendono soltanto dal numero quantico principale N . Questa è una caratteristica peculiare dell'oscillatore armonico, detta degenerazione accidentale [5]. $n - 1$ rappresenta il numero di nodi della funzione radiale. (L'origine non viene conteggiata come nodo.) La degenerazione di una shell caratterizzata dal numero principale N è pari a: $d_N = \sum_l 2(2l + 1) = (N + 2)(N + 1)$. Il fattore moltiplicativo 2 è dovuto ai due stati di spin possibili per i fermioni di spin $1/2$.

N	n	l	orbitale	d _l	N	n	l	orbitale	d _l
0	1	0	1s	2	4	1	4	1g	18
1	1	1	1p	6	4	2	2	2d	10
2	1	2	1d	10	4	3	0	3s	2
2	2	0	2s	2	5	1	5	1h	2
3	1	3	1f	14	5	2	3	2f	14
3	2	1	2p	6	5	3	1	3p	6

Tabella 1.1.1: Schema degli orbitali dell'oscillatore armonico isotropo

1.1.3 Autofunzioni dell'oscillatore armonico

Gli autovalori dell'oscillatore armonico isotropo sono dati da:

$$E_N = \hbar\omega(N + \frac{3}{2}) \quad (1.1.15)$$

dove

$$N = 2(n - 1) + l \quad N = 0, 1, 2, \dots, n = 1, 2, \dots \quad (1.1.16)$$

Nella base disaccoppiata, le autofunzioni si scrivono come $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}Y_{lm}(\theta, \phi)$, dove la parte radiale è:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} L_{n-1}^{l+\frac{1}{2}}(2\nu r^2) r^l e^{-\nu r^2} \quad (1.1.17)$$

con $\nu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m\omega}{2\hbar}$ e N_{nl} fattore di normalizzazione:

$$N_{nl} = \sqrt{\sqrt{\frac{2\nu^3}{\pi}} \frac{2^{n+2l+2} (n-1)! \nu^l}{(2n+2l-1)!!}} \quad (1.1.18)$$

Le funzioni $L_n^{(l+\frac{1}{2})}$ sono i polinomi associati di Laguerre ¹. Una loro possibile definizione ricorsiva è la seguente:

$$\begin{aligned} L_0^{(\alpha)}(x) &= 1 & L_1^{(\alpha)}(x) &= 1 + \alpha - x \\ L_{k+1}^{(\alpha)}(x) &= \frac{(2k+1+\alpha-x)L_k^{(\alpha)}(x) - (k+\alpha)L_{k-1}^{(\alpha)}(x)}{k+1} \end{aligned} \quad (1.1.19)$$

¹<http://mathworld.wolfram.com/AssociatedLaguerrePolynomial.html>

1.1.4 Sistemi di fermioni indipendenti

Consideriamo un sistema di N fermioni non interagenti. Trascureremo nel seguito la presenza dello spin. L'hamiltoniana che descrive il problema è:

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s \quad (1.1.20)$$

La funzione d'onda complessiva del sistema è data da un determinante di Slater (vedi per es. [6]):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \text{sgn}(\mathcal{P}) \prod_{j=1}^N \phi_j(\mathbf{r}_{\mathcal{P}_j}) \quad (1.1.21)$$

Le funzioni ϕ_j sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger di singola particella:

$$\hat{H}_j \phi_j(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.1.22)$$

Gli autovalori ϵ rappresentano le energie associate agli stati di ciascuna particella. Ψ si ottiene dagli N orbitali ad energia più bassa. La densità (Eq. 2.1.2) assume la semplice espressione:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.1.23)$$

1.2 Richiami di fisica nucleare

In questo paragrafo si richiamano alcuni concetti di fisica nucleare dei quali si fa uso nel corso del lavoro. In particolare, presentiamo il modello a shell e discutiamo delle densità nucleari.

1.2.1 Concetti generali

Poiché l'obiettivo di questo lavoro è studiare il potenziale nucleare, iniziamo richiamando i principali concetti riguardanti la struttura del nucleo e l'interazione tra i suoi costituenti.

I neutroni e i protoni interagiscono tra loro mediante la forza nucleare; i protoni interagiscono anche tramite la forza elettromagnetica. L'interazione forte tra nucleoni è a corto raggio: si estende fino a una distanza di circa 1.5 fm ed è prevalentemente attrattiva, se non a brevissime distanze (alcuni decimi di fm), alle quali diventa fortemente repulsiva [7]. È indipendente dal fatto che le particelle coinvolte nell'interazione siano neutroni o protoni (charge independence), mentre mostra una forte dipendenza dallo spin.

L'espressione analitica dell'interazione nucleone - nucleone non è conosciuta con esattezza. Si ricorre allora ad approssimazioni che ricomprendono un numero variabile di termini (centrale, spin - orbita, tensoriale...) [7]. Inoltre, il nucleo è un sistema complesso, composto da un elevato numero di particelle interagenti, e le sue proprietà non possono essere derivate direttamente dalle interazioni tra i suoi costituenti. Diventa pertanto necessario elaborare modelli che riproducano almeno parte delle sue proprietà essenziali [1] [8]. Tra i più semplici vi sono il modello a goccia liquida [9] e il modello a shell (Par. 1.2.2).

La densità è una delle principali osservabili nucleari. Dallo studio dei dati empirici, provenienti prevalentemente da esperimenti di scattering elastico di elettroni (Par. 1.2.3), si osserva che la densità di carica (radiale) è relativamente uniforme all'interno del nucleo [7]. Essa decresce poi rapidamente alla superficie nucleare. Il numero di nucleoni per unità di volume è circa costante:

$$\frac{V}{A} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{A} = \text{cost.}$$

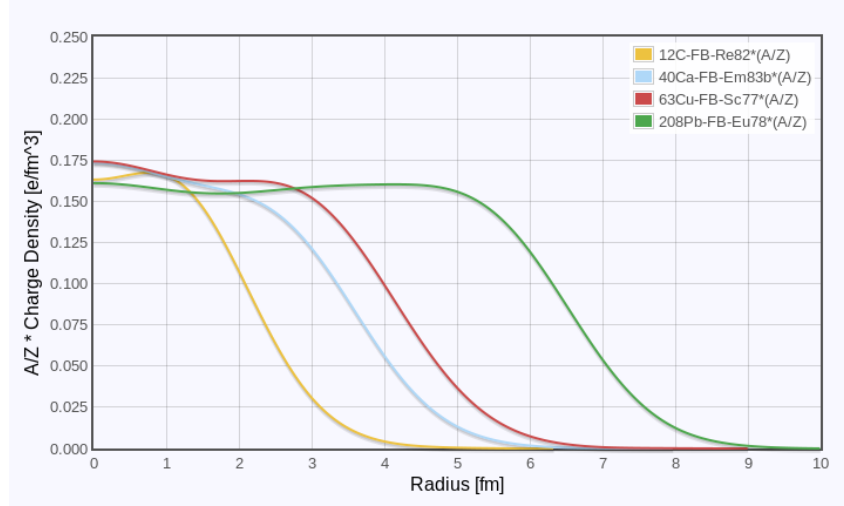


Figura 1.1: Esempi di densità di carica nucleare. Fonte: <http://faculty.virginia.edu/ncd/>

Un'implicazione immediata è che il raggio nucleare dovrebbe essere proporzionale a $A^{\frac{1}{3}}$. In effetti, sperimentalmente una stima del raggio nucleare in funzione del numero di massa A è data da $R = r_0 A^{\frac{1}{3}}$ dove $r_0 \approx 1.2 - 1.3 \text{ fm}$. Sull'argomento, si veda il Cap. 3 di [9]. La densità viene spesso interpolata con una funzione di Fermi:

$$n(r) = \frac{n_0}{1 + e^{\frac{r-R}{a}}} \quad (1.2.1)$$

Il parametro di diffusività a vale circa $0.5 - 0.6 \text{ fm}$; esso descrive l'andamento della densità nei pressi della superficie del nucleo. La densità di saturazione n_0 vale $0.16 - 0.17 \text{ fm}^{-3}$ [7] [9]. In questo modo, si riescono a riprodurre l'andamento costante della densità nella regione centrale e la decrescita rapida, ma continua, per $r > R$.

1.2.2 Modello a shell

Molte proprietà nucleari possono essere descritte assumendo che i nucleoni all'interno del nucleo si comportino come particelle indipendenti (Cap. 2 di [1]). Questo è dovuto al fatto che, benché l'interazione nucleare sia molto intensa, il nucleo è un sistema poco denso [7]. Una stima approssimativa della distanza media tra due nucleoni è di $\approx 2 \text{ fm}$, mentre il range dell'interazione nucleare è di circa $1 - 1.5 \text{ fm}$. Di conseguenza, i nucleoni risentono in prevalenza della coda, attrattiva e relativamente debole, del potenziale nucleare, e soltanto di rado avvengono interazioni a breve distanza, fortemente repulsive.

Nel complesso, quindi, è lecito, almeno in prima approssimazione, descrivere la dinamica dei nucleoni come se essi fossero particelle indipendenti che si muovono sotto l'azione del potenziale medio generato da tutti gli altri nucleoni.

L'ipotesi dell'esistenza di un campo medio nucleare è supportata da molte evidenze sperimentali. Ci limitiamo a ricordare le più importanti, rimandando a [9] e [1] per ulteriori dettagli.

Il modello a goccia liquida riesce a render conto di diverse proprietà dei nuclei, quali la saturazione della densità e dell'energia di legame per nucleone. In questo quadro, le quantità fisiche variano monotonamente o con continuità in funzione del numero di massa o del numero atomico. Tuttavia, molti dati sperimentali contraddicono tale raffigurazione. Si osservano infatti discontinuità in corrispondenza di alcuni particolari numeri di neutroni o protoni (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126). Per esempio, il raggio nucleare mostra un aumento netto, mentre l'energia di separazione diminuisce all'improvviso. Inoltre, i nuclei nei quali N o Z assume uno di quei valori sopra indicati, detti *numeri magici*, sono particolarmente stabili in confronto ai loro immediati vicini nella tavola dei nuclidi. Se poi sia N che Z sono numeri magici, il nucleo ha forma sferica, come

si evince dall'annullarsi del momento di quadrupolo elettrico [8].

Questi fatti suggeriscono un paragone con la fisica degli atomi, nei quali discontinuità analoghe, per esempio nell'energia di ionizzazione o nel raggio atomico, sono state osservate e interpretate come conseguenza del riempimento delle shell elettroniche.

La differenza cruciale è che negli atomi l'esistenza di livelli energetici è una conseguenza dell'interazione coulombiana tra i nuclei carichi positivamente e gli elettroni, mentre nei nuclei non esiste un potenziale esterno al quale i nucleoni siano sottoposti. Essi si muovono sotto l'effetto della mutua interazione con tutti gli altri nucleoni.

Il modello a shell parte dall'ipotesi dell'esistenza del campo medio nucleare. Il problema chiave diventa quello di determinare un'adeguata approssimazione di tale potenziale medio.

Per nuclei sferici, si possono considerare potenziali medi radiali, dipendenti soltanto dalla distanza r dal centro di massa del nucleo. Una scelta empirica di successo è il potenziale di Woods-Saxon (Fig. 1.3):

$$v_{WS}(r) = -\frac{V_0}{1 + \exp\left(\frac{r-R}{a}\right)} \quad (1.2.2)$$

Una stima dei parametri è: $V_0 \approx 50 \text{ MeV}$, $R \approx 1.2 A^{1/3} \text{ fm}$ e $a \approx 0.5 \text{ fm}$ [1]. Valori più recenti e accurati sono riportati in Ref. [10] (pag. 10).

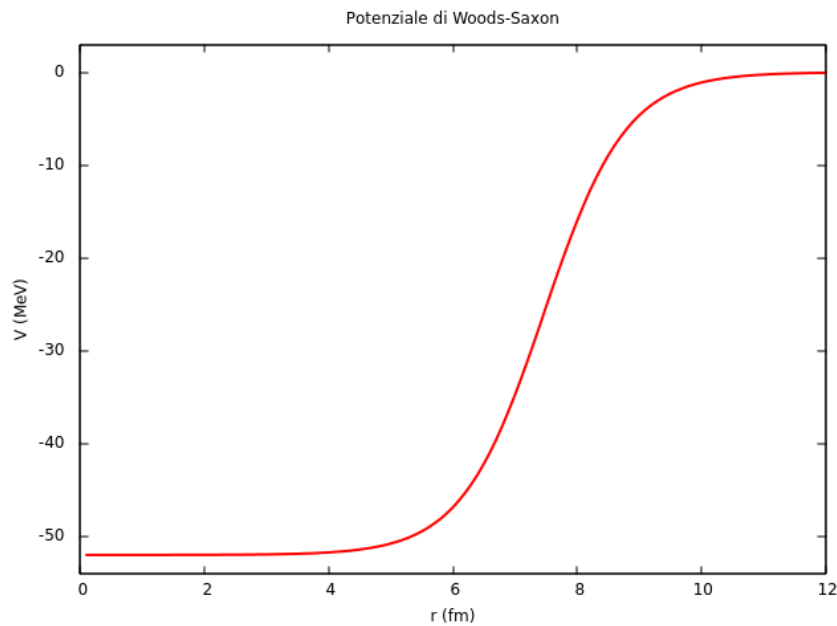


Figura 1.2

Il potenziale di Woods - Saxon è una funzione di Fermi la cui forma ricalca quella densità (Par. 1.2.1). Ciò è ragionevole che si verifichi in un sistema dominato da interazioni a breve distanza quale è il nucleo.

Nella regione centrale, $v_{WS}(r)$ è quasi costante, per cui i nucleoni all'interno del nucleo ($r < R$) sono sostanzialmente liberi. Nei pressi della superficie ($r \approx R$), invece, la pendenza della curva varia bruscamente: i nucleoni più esterni risentono quindi di una intensa forza attrattiva. Ad essa può essere attribuito il fatto che i nuclei possiedono una superficie relativamente ben definita [1].

Non esistono soluzioni analitiche per l'equazione di Schrödinger con potenziale di Woods - Saxon. Per ottenere gli autovalori dell'energia con accuratezza bisogna ricorrere a metodi numerici. Tuttavia, molte utili considerazioni qualitative possono essere tratte approssimando il Woods - Saxon con un potenziale armonico, problema di cui conosciamo la soluzione esatta (Par. 1.1.2).

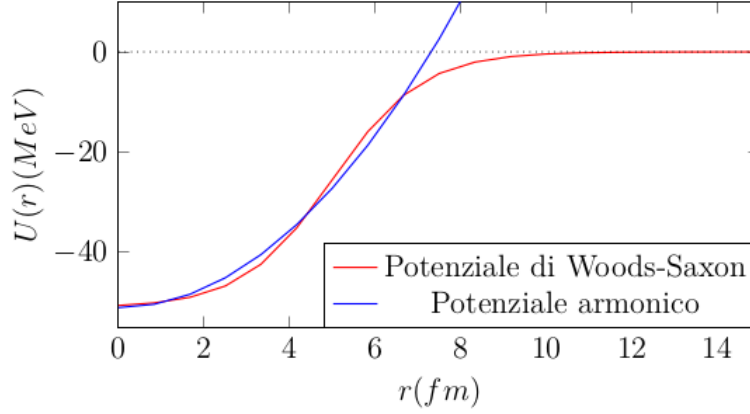


Figura 1.3: Confronto tra il potenziale di Woods - Saxon e il potenziale armonico.

La scelta è motivata dal fatto che, lontano dalla superficie, i due potenziali hanno una forma simile (Fig. 1.3). Inoltre, si verifica che le autofunzioni di $v_{WS}(r)$ differiscono di poco da quelle dell'oscillatore armonico (Cap. 3 di [11]).

La frequenza dell'oscillatore nucleare può essere determinata confrontando le espressioni del raggio quadratico medio $\langle r^2 \rangle$ calcolato teoricamente e mediante la formula empirica $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} r_0^2 A^{\frac{2}{3}}$ (Par. 2.1 di [7]). Il risultato è:

$$\hbar \omega \approx 41 A^{-\frac{1}{3}} \text{ MeV} \quad (1.2.3)$$

L'oscillatore armonico consente di riprodurre soltanto i primi due numeri magici (2 e 8). Rispetto ad esso, il Woods - Saxon rompe la degenerazione sul numero quantico l degli autovalori dell'energia. In particolare, gli stati con l più elevato hanno energia inferiore.

Finora non abbiamo incluso alcuna dipendenza dallo spin. Il successo del modello a shell nel riprodurre i numeri magici è dovuto all'introduzione nel potenziale medio di un termine di interazione di spin - orbita del tipo $V_{SO} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. (Cap. 2 di [1]).

La nuova hamiltoniana non è più diagonale nella base disaccoppiata; lo è tuttavia nella base accoppiata $|l \frac{1}{2} j m_j\rangle$ costituita dagli autovettori simultanei di $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ e J_z . È conveniente far uso della seguente identità:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2}{2} \quad (1.2.4)$$

Il valore di aspettazione di $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ è allora:

$$\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \hbar^2 \quad (1.2.5)$$

Il termine di spin-orbita rimuove la degenerazione su j . Ciascun autovalore dell'energia ha adesso soltanto degenerazione $2j+1$, conseguenza dell'invarianza di H sotto le rotazioni generate dal momento angolare totale $\mathbf{J}$. Lo splitting tra due livelli con stesso valore di l , ma diverso valore di j ($j = l \pm \frac{1}{2}$ per le regole di addizione dei momenti angolari), è pari a $\frac{2l+1}{2} \hbar^2 V_{SO}$. Dal confronto con i dati sperimentali si conclude che $V_{SO} < 0$. I livelli con j più grande stanno al di sotto dei livelli con j minore.

Il potenziale di spin - orbita, a differenza di quel che accade nella fisica atomica, non costituisce una piccola perturbazione ai livelli energetici. Al contrario, è di intensità piuttosto significativa, tale da modificare l'ordinamento delle shell. Vengono così riprodotti i numeri magici osservati in natura (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126).

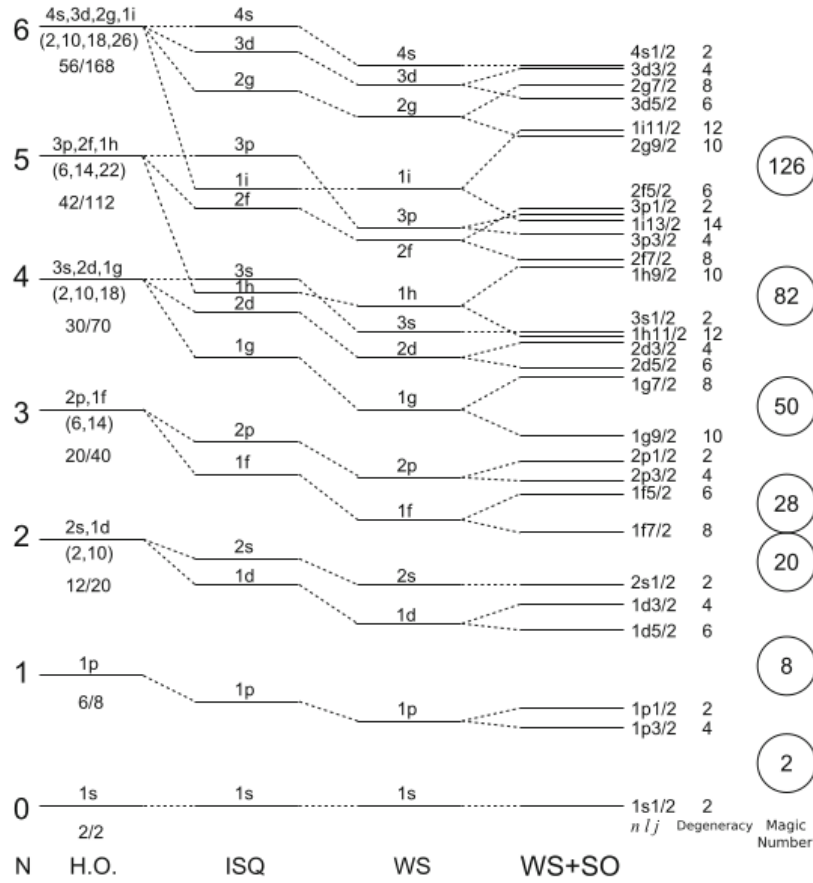


Figura 1.4: Schema dei livelli energetici per diversi potenziali: l'oscillatore armonico (HO), la buca infinita (ISQ), il potenziale di Woods - Saxon (WS) e infine il Woods - Saxon con il termine di spin-orbita (Ref. [8]).

Tra i successi del modello a shell vanno ricordati anche la predizione, ben verificata, che i nuclei magici nello stato fondamentale hanno momento angolare nullo e parità positiva. Esso riesce inoltre a prevedere i primi stati eccitati dei nuclei che differiscono per un nucleone da un nucleo magico. In una certa misura, consente anche di stimare i momenti magnetici nucleari. Per ulteriori dettagli, si rimanda a Cap. 4 di [9], Cap. 2 di [1] e Cap. 3-4 di [11].

1.2.3 Esperimenti di scattering

Molte delle informazioni relative ai nuclei sono state ricavate attraverso esperimenti di scattering. La tipologia più comune è lo scattering elettronico, in cui un fascio di elettroni è inviato contro un nucleo bersaglio, con il quale interagisce attraverso la forza elettromagnetica. Viene sondata così la densità di carica del nucleo.

In approssimazione di onde piane (*Plane-Wave Born Approximation*), la densità di carica è legata alla sezione d'urto differenziale dalla relazione:

$$\frac{d\sigma(\mathbf{q})}{d\Omega} = \sigma_M |F(\mathbf{q})|^2 \quad (1.2.6)$$

valida per bassi valori di Z . La variabile $\mathbf{q}$ rappresenta il momento trasferito, σ_M è la sezione d'urto di Mott ([12], p. 28) e $F(\mathbf{q})$ è chiamato fattore di forma nucleare ed è definito come trasformata di Fourier della densità di carica [9]:

$$F(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} n_{ch}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.2.7)$$

Per una distribuzione di carica sfericamente simmetrica, F dipende soltanto dalla norma di $\mathbf{q}$ ed espresso dalla formula:

$$F(q) = 4\pi \int_0^\infty dr r \frac{\sin(qr)}{q} n_{ch}(r) \quad (1.2.8)$$

Una volta ricavato il fattore di forma dai dati sperimentali sulla sezione d'urto, la densità di carica si estrae mediante un'operazione di anti-trasformata:

$$n_{ch}(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int dq F(q) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 \quad (1.2.9)$$

De Vries [13] sottolinea che, poiché gli esperimenti di scattering sondano una regione finita dello spazio dei momenti ($q_{min} \leq q \leq q_{max}$), le misure forniscono informazioni relative soltanto alla densità di carica nella regione del nucleo compresa tra $\frac{2\pi}{q_{max}}$ e $\frac{2\pi}{q_{min}}$. Per questa ragione, gli andamenti della densità nella regione interna e nella coda vengono determinati mediante fit o parametrizzazioni dei dati sperimentali; sono perciò soggetti ad errori considerevoli. La discussione della parametrizzazione delle densità sperimentali sarà oggetto del Par. 1.2.4.

Come già detto, la densità di carica riflette la distribuzione della carica elettrica nel nucleo e differisce dalla densità nucleare. Quest'ultima, tuttavia, può essere ricavata abbastanza facilmente (Cap. 4 di [12]). Infatti, n_{ch} è dato dalla convoluzione della densità nucleare $n(r)$ con il fattore di forma protonico, il quale descrive il fatto che il protone è un oggetto spazialmente esteso e non una carica puntiforme:

$$n_{ch}(r) = \int dr' F_{pr}(r-r') n(r') \quad (1.2.10)$$

Se il fattore di forma del protone è conosciuto (è comune per esempio assumerlo di forma gaussiana) [14], $n(r)$ si trova effettuando prima la trasformata di Fourier della precedente relazione:

$$\tilde{n}_{ch}(q) = \tilde{F}_{pr}(q) \tilde{n}(q) \quad (1.2.11)$$

e poi anti-trasformando la funzione $\tilde{n}(q)$.

Si arriva così a determinare la densità nucleare. Occorre sottolineare che essa rispecchia soltanto la distribuzione dei protoni nel nucleo: $n(\mathbf{r})$ si ricava dalle misure di densità di carica, la quale non dà informazioni relative ai neutroni, in quanto questi, privi di carica elettrica, non interagiscono con il fascio di elettroni.

Al fine di studiare la densità di neutroni, una possibilità è di assumere che sia identica a quella dei protoni. In effetti, quest'ipotesi trova riscontro nei nuclei con $N \approx Z$ [7].

L'altra possibilità è effettuare esperimenti di scattering adronico. Zenihiro *et al.* [15] sono riusciti a ottenere la densità neutronica di alcuni isotopi del piombo attraverso misure di scattering protonico a medie energie ($E_p = 295 \text{ MeV}$). La principale difficoltà e fonte di incertezza è che non è nota l'espressione esatta dell'interazione nucleare, a differenza di quella dell'interazione coulombiana: per interpretare i dati relativi allo scattering adronico bisogna far ricorso a interazioni efficaci nucleone-nucleone opportunamente calibrate.

Nell'articolo citato, la densità neutronica è ottenuta fittando i dati sperimentali in una parametrizzazione SOG a 12 parametri (Par. 1.2.4).

1.2.4 Parametrizzazione delle densità sperimentali

Gli esperimenti di scattering ricoprono un intervallo limitato di valori del momento trasferito. Di conseguenza, sono in grado di fornire informazioni riguardanti soltanto una regione spaziale limitata dei nuclei ($\frac{2\pi}{q_{max}} < r < \frac{2\pi}{q_{min}}$) [13] (Par. 1.2.3).

La densità nelle regioni non accessibili agli esperimenti si ottiene mediante estrapolazione dai valori misurati.

Una parametrizzazione *model-independent*, pratica dal punto di vista matematico e perciò di grande popolarità, ma non sempre motivata fisicamente, è la SOG (*sum-of-Gaussians*) [16] [13]:

$$n_{(p,n)} = \sum_i A_i^{(p,n)} \left(e^{-\left(\frac{r-R_i}{\gamma}\right)^2} + e^{-\left(\frac{r+R_i}{\gamma}\right)^2} \right) \quad (1.2.12)$$

n_p indica la densità di carica protonica per gli esperimenti di scattering elettronico. Per gli esperimenti di scattering adronico che sondano la densità neutronica (Par. 1.2.3) [15], n_n è la densità di probabilità neutronica.

I coefficienti R_i rappresentano i centri delle gaussiane. Ref. [13] riporta che la larghezza γ è scelta in modo da essere uguale all'ampiezza del picco più stretto tra quelli che compaiono nelle funzioni d'onda radiali del nucleo calcolate con il metodo di Hartree - Fock.

Si indica con Q_i la frazione di carica contenuta nella i -esima gaussiana. Si richiede la condizione di normalizzazione $\sum_i Q_i = 1$. I coefficienti $A_i^{(p,n)}$ hanno la seguente espressione:

$$A_i^p = \frac{Z q_e Q_i}{2\pi^{\frac{3}{2}} \gamma^3 \left(1 + \frac{2R_i^2}{\gamma^2}\right)} \quad (1.2.13)$$

$$A_i^n = \frac{N Q_i}{2\pi^{\frac{3}{2}} \gamma^3 \left(1 + \frac{2R_i^2}{\gamma^2}\right)} \quad (1.2.14)$$

Le formule per A_i^p e A_i^n sono prese rispettivamente da [13] e da [15], i quali riportano i coefficienti Q_i , R_i e γ per diversi nuclei. ²

La parametrizzazione SOG presenta diversi pregi. Innanzitutto, è indipendente dal numero di termini inclusi, a patto che questo sia sufficientemente alto. Sia [13] che [15] ne utilizzano 12. Ad un dato valore della variabile radiale r , inoltre, la densità è dominata da una sola gaussiana, in quanto gli altri termini decrescono esponenzialmente allontanandosi dal centro. I contributi delle gaussiane si disaccoppiano [16].

Il principale limite di cui tener presente quando si fa uso di una parametrizzazione SOG è che prevede un andamento fisicamente non corretto della coda della densità. Infatti, le gaussiane corrispondono ad un potenziale armonico, ma l'approssimazione armonica del potenziale nucleare, per quanto accurata nella regione centrale, è inaccettabile per grandi valori di r (Par. 1.2.2): affinché abbia significato fisico, il potenziale deve tendere asintoticamente a zero, mentre il potenziale armonico è illimitato.

Pertanto, i risultati prodotti da una densità parametrizzata da una somma di gaussiane vanno ritenuti validi soltanto in un intervallo limitato. Indicativamente, si potranno considerare attendibili per $r < R$.

Gli esperimenti di scattering elettronico restituiscono la densità di carica del nucleo. Il procedimento delineato nel Par. 1.2.3 consente di determinare da questa la densità nucleare (cioè la densità di probabilità). Quest'ultima è la densità cui si fa riferimento nella DFT e in particolare nel metodo CV (Cap. 2).

Il calcolo della densità protonica necessita della conoscenza dell'espressione del fattore di forma protonico. È ragionevole ipotizzare che anch'esso sia una gaussiana [14]:

$$F_{pr}(r - r') = \frac{q_e}{\pi^{3/2}} e^{-\left(\frac{x-x'}{\alpha}\right)^2} \quad (1.2.15)$$

² $\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}} RP$ dove RP è il raggio quadratico medio (rms) del nucleo.

dove la larghezza α è proporzionale al raggio quadratico medio del protone.
 È possibile allora determinare analiticamente la densità di protoni nel nucleo [17]:

$$n(r) = \sum_i \frac{\gamma^3 A_i}{q_e \beta r} \left\{ \left(\frac{r - R_i}{\beta^2} + \frac{R_i}{\gamma^2} \right) e^{-\left(\frac{r-R_i}{\beta}\right)^2} + \left(\frac{r + R_i}{\beta^2} - \frac{R_i}{\gamma^2} \right) e^{-\left(\frac{r+R_i}{\beta}\right)^2} \right\} \quad (1.2.16)$$

dove $\beta = \sqrt{\gamma^2 - \alpha^2}$.

Per quanto riguarda il piombo (^{208}Pb), Ref. [15] fornisce i parametri per la densità neutronica, ottenuta da esperimenti di scattering adronico, la quale può direttamente essere impiegata come input per il metodo CV, senza necessità di deconvoluzione.

Capitolo 2

Problema inverso della DFT

Nel presente capitolo trattiamo del problema inverso della teoria del funzionale densità (DFT) e descriviamo per la sua risoluzione il metodo *constrained-variational* (CV), oggetto principale di questa tesi.

Nella prima parte (Par. 2.1) vengono presentati gli elementi di base della DFT. Nella seconda parte (Par.2.2) è discusso nello specifico il problema inverso.

2.1 Introduzione alla DFT

La teoria del funzionale della densità (DFT) è uno dei metodi di maggiore successo tra quelli sviluppati per affrontare il problema di comprendere le proprietà dello stato fondamentale di un sistema costituito da fermioni interagenti.

Il concetto chiave su cui si fonda la teoria, il quale trova rigorosa giustificazione nei teoremi di Hohenberg e Kohn [18], è che il ground state di un sistema a molti corpi è caratterizzato completamente, sotto ipotesi piuttosto generali, dalla densità di singola particella $n(\mathbf{r})$. Le implicazioni di quest'affermazione sono enormi: la semplificazione che consegue dal condensare l'informazione in una sola funzione di tre variabili spaziali, invece che dover operare con la funzione d'onda di N particelle $\psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)$, è notevole ed ha rivoluzionato la chimica e la fisica dello stato solido, consentendo di studiare sistemi con decine o centinaia di elettroni [19], impossibili da trattare, per via della complessità di calcolo, con metodi basati sulle funzioni d'onda.

La DFT però rappresenta un considerevole passo in avanti non soltanto dal punto di vista computazionale, ma anche sul piano della comprensione, in quanto la densità e altre quantità di interesse, per esempio le funzioni risposta, hanno un chiaro significato fisico e sono facilmente visualizzabili [20].

Originariamente elaborata per sistemi elettronici, la DFT ha poi trovato ampie applicazioni anche in altri contesti, tra cui la fisica nucleare [21]. In tale ambito costituisce un progresso rispetto ai tradizionali metodi Hartree - Fock [3].

Nella presente sezione illustreremo gli elementi fondamentali della DFT. Faremo frequente riferimento ai testi [22] e [23], oltre che ad alcuni articoli originali [18] [24] [25]. È suggerita inoltre la lettura della Nobel lecture di Kohn [20], nella quale il fondatore della teoria ne racconta l'origine e i successi.

2.1.1 Teoremi di Hohenberg e Kohn

Primo teorema di Hohenberg e Kohn Alla base della teoria del funzionale della densità (DFT) risiedono i teoremi di Hohenberg e Kohn, formulati in un fondamentale articolo pubblicato nel 1964, al quale faremo riferimento nella presente discussione [18]. Essi garantiscono l'esistenza, per un sistema di fermioni interagenti tra loro e soggetti ad un potenziale esterno,

di una corrispondenza biunivoca tra il potenziale esterno e la densità nello stato fondamentale. L'immediata conseguenza è che i valori di aspettazione dell'energia e delle altre osservabili possono essere espressi come funzionali della densità.

Si consideri un sistema di N fermioni interagenti tra loro attraverso un potenziale a due corpi $\hat{W}$ che assumiamo dato (per esempio, il potenziale coulombiano per gli elettroni) e soggetti ad un potenziale esterno $\hat{V}$, definito a meno di una costante additiva. L'hamiltoniana è :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.1.1)$$

Sia $|\Psi\rangle$ lo stato fondamentale del sistema. Per semplicità assumiamo che il ground state sia non degenere. La corrispondente densità di stato fondamentale è data da:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = N \sum_{\alpha} \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi(\mathbf{r}, \alpha; x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (2.1.2)$$

Si è fatto qui uso della notazione della seconda quantizzazione [6]. α indica la variabile di spin e $x = (\mathbf{r}, \alpha)$, mentre $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ è la funzione d'onda dello stato fondamentale. È immediato osservare che $n(\mathbf{r})$ è un funzionale del potenziale esterno $v(\mathbf{r})$. Dimostreremo che anche l'inverso è vero, ossia che $v(\mathbf{r})$ è un funzionale della densità di stato fondamentale. Seguendo la dettagliata esposizione contenuta nel cap. 2 di [23], suddividiamo l'argomentazione in due parti.

1 Consideriamo due potenziali distinti $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$. (Due potenziali che differiscono per una costante additiva sono considerati uguali.)

Siano $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle$ gli stati fondamentali di $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ rispettivamente: $\hat{H}|\Psi\rangle = E_{gs}|\Psi\rangle$ e $\hat{H}'|\Psi'\rangle = E'_{gs}|\Psi'\rangle$.

Per assurdo, ipotizziamo $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$. Allora, poichè $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}$, $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}' + \hat{W}$ e $\hat{W}$ e $\hat{T}$ sono universali:

$$(\hat{H} - \hat{H}')|\Psi\rangle = (\hat{V} - \hat{V}')|\Psi\rangle = (E_{gs} - E'_{gs})|\Psi\rangle \quad (2.1.3)$$

Ma $\hat{V}$ e $\hat{V}'$ sono operatori moltiplicativi. Allora $\hat{V} - \hat{V}' = E_{gs} - E'_{gs} = \text{cost}$, contro quanto ipotizzato. Pertanto la mappa tra potenziale esterno e stato fondamentale è iniettiva e quindi biunivoca.

2 Consideriamo due ket $|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle$, stati fondamentali per le hamiltoniane $\hat{H} \neq \hat{H}'$ rispettivamente. Per assurdo, ipotizziamo che le relative densità nel ground state siano uguali: $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$. Ma allora vale la seguente disuguaglianza:

$$E_{gs} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (2.1.4)$$

Il ground state è infatti lo stato di minima energia e per ipotesi è non degenere. Poiché, per definizione, $|\Psi'\rangle$ è lo stato fondamentale di $\hat{H}'$, si ha:

$$E_{gs} < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (\hat{V} - \hat{V}') | \Psi' \rangle = E'_{gs} + \int n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.1.5)$$

Se si scambiano di ruolo i due sistemi, si ottiene un'analogia relazione:

$$E'_{gs} < E_{gs} + \int n'(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.1.6)$$

Ma in base all'ipotesi che le densità $n(\mathbf{r})$ e $n'(\mathbf{r})$ coincidano si è condotti, sommando membro a membro, all'assurdo: $E_{gs} + E'_{gs} < E_{gs} + E'_{gs}$. Pertanto, a stati fondamentali diversi corrispondono densità diverse; è quindi provata l'esistenza di una corrispondenza biunivoca tra $|\Psi\rangle$ e $n(\mathbf{r})$.

La corrispondenza tra potenziale esterno e densità nello stato fondamentale è biunivoca. È possibile esprimere univocamente lo stato fondamentale del sistema come funzionale della densità: $|\Psi\rangle = |\Psi[n(\mathbf{r})]\rangle$.

Di conseguenza, il valore di aspettazione nello stato fondamentale di una qualsiasi osservabile è un funzionale della densità: $O[n] = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle$

Secondo teorema di Hohenberg e Kohn e funzionale energia Il secondo teorema di Hohenberg e Kohn stabilisce il carattere variazionale del funzionale energia:

$$E_{v_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_0 | \Psi[n] \rangle \quad (2.1.7)$$

dove è stata posta in evidenza la dipendenza dal potenziale esterno $v_0(\mathbf{r})$. È possibile riscrivere $E_{v_0}[n]$ nel seguente modo:

$$E_{v_0}[n] = F_{HK}[n] + V_0[n] \quad (2.1.8)$$

dove:

$$F_{HK}[n] \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (2.1.9)$$

$$V_0[n] = \langle \Psi[n] | \hat{V}_0 | \Psi[n] \rangle = \int v_0(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.1.10)$$

Il funzionale F_{HK} è universale, in quanto dipende soltanto dal tipo di particelle interagenti, ma non dal potenziale esterno agente sul sistema. Per esempio [23], F_{HK} assume la stessa espressione per atomi, molecole e solidi, in quanto in tutti questi casi $\hat{W}$ rappresenta l'interazione coulombiana tra gli elettroni del sistema. Il potenziale esterno $\hat{V}_0$, invece, differisce a seconda del contesto: esso descrive l'interazione con il nucleo, con più nuclei o con il reticolo cristallino.

Se indichiamo con n_0 la densità nello stato fondamentale di un sistema specifico e con E_0 l'energia del ground state, il funzionale $E_{v_0}[n]$ soddisfa le proprietà $E_0 < E_{v_0}[n]$ per $n \neq n_0$ e $E_0 = E_{v_0}[n_0]$. Pertanto, **l'energia dello stato fondamentale può essere determinata minimizzando il funzionale $E[n]$** :

$$\boxed{E_0 = \min_{n \in \mathcal{V}} E_{v_0}[n]} \quad (2.1.11)$$

$\mathcal{V}$ è l'insieme delle funzioni $n(\mathbf{r})$ v -rappresentabili, cioè tali che esiste un'hamiltoniana della forma Eq. 2.1.1 con potenziale $v_0(\mathbf{r})$ rispetto alla quale $n(\mathbf{r})$ costituisce la densità di stato fondamentale (vedi Par. 2.1.2).

Osservazioni L'importanza dei teoremi di Hohenberg e Kohn è notevole. Sono state inoltre elaborate generalizzazioni dei risultati originari, per es. a ground state degeneri o a sistemi sottoposti a campi magnetici, che ne estendono la validità a un vasto insieme di situazioni [23]. Essi stabiliscono che lo stato fondamentale di un sistema di N particelle interagenti è descritto completamente dalla densità $n(\mathbf{r})$. Non è necessario determinare l'intera funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_2)$, funzione complessa di $3N$ variabili spaziali (più eventuali variabili di spin), poichè

tutta l'informazione è condensata in una funzione reale di 3 variabili.

Tuttavia, ci si scontra subito con il problema di non conoscere l'espressione del funzionale universale $F_{HK}[n]$. I teoremi di H. - K., infatti, sono stati dimostrati attraverso un procedimento di *reductio ad absurdum*, il quale porta a garantire l'esistenza di F_{HK} , ma non offre indizi sulla sua costruzione pratica. In effetti, questo fatto non deve stupire: la complessità del problema a molti corpi non può sparire completamente. Compito principale della teoria del funzionale densità è allora elaborare delle adeguate approssimazioni del funzionale universale.

2.1.2 Formulazione di Levy - Lieb

Nel Par. 2.1.1, si è mostrato che l'energia dello stato fondamentale si ottiene dalla condizione:

$$E_0 = \min_{n \in \mathcal{V}} E_{v_0}[n] \quad (2.1.12)$$

La funzione $n(\mathbf{r})$ appartiene all'insieme $\mathcal{V}$ delle funzioni v -rappresentabili, costituito dalle funzioni che sono densità dello stato fondamentale, eventualmente degeneri, di una opportuna hamiltoniana del tipo di Eq. 2.1.1 con potenziale esterno $v_0(\mathbf{r})$.

Sarebbe auspicabile che tutte le funzioni $n(\mathbf{r})$ sufficientemente regolari, non negative e normalizzate ad N ($\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$) appartenessero a $\mathcal{V}$. Tuttavia, si può dimostrare (Par. 2.3 di [23]) che ciò non è vero. Per di più, finora non è stata ancora trovata una semplice caratterizzazione delle funzioni v -rappresentabili [26].

Il problema della rappresentabilità è di una certa rilevanza. Se una certa densità, risultante per esempio da un calcolo numerico, minimizza il funzionale energia, ma non appartiene al dominio di definizione di quest'ultimo, allora non è una soluzione accettabile [26].

Sorge allora l'esigenza di estendere il funzionale di Hohenberg e Kohn $F_{HK}[n]$ ad un dominio più ampio e del quale si conosca la caratterizzazione. Un'opzione è la proposta di Levy [25] e Lieb [27], in cui la densità appartiene all'insieme $\mathcal{N}$ delle funzioni n -rappresentabili, costituito dalle funzioni non negative che possono essere rappresentate come densità corrispondenti a una qualche funzione d'onda antisimmetrica $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ di un sistema di N particelle. Non è richiesto che Ψ sia la funzione d'onda del ground state di alcuna hamiltoniana.

Si può dimostrare che l'insieme $\mathcal{N}$ comprende tutte le funzioni non negative, integrabili e "sufficientemente regolari" [28]:

$$\mathcal{N} = \left\{ n(\mathbf{r}) : n(\mathbf{r}) \geq 0, \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \int \left| \nabla \sqrt{n(\mathbf{r})} \right|^2 d\mathbf{r} < +\infty \right\} \quad (2.1.13)$$

Introduciamo il funzionale di Levy-Lieb $F_{LL}[n]$, definito come:

$$F_{LL}[n] \stackrel{\text{def}}{=} \inf_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.1.14)$$

F_{LL} è definito sull'insieme delle funzioni N -rappresentabili. La notazione $\Psi \rightarrow n$ sta a indicare che la ricerca dell'estremo inferiore è estesa a tutte le funzioni d'onda (normalizzate) completamente antisimmetriche di N particelle, tali da produrre la densità $n(\mathbf{r})$ data.

Se $n(\mathbf{r}) \in \mathcal{V}$, il primo teorema di Hohenberg e Kohn (Par. 2.1.1) garantisce che vi sia una corrispondenza biunivoca tra $n(\mathbf{r})$ e Ψ . Pertanto:

$$F_{LL}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle = F_{HK}[n] \quad (2.1.15)$$

Risulta così verificato che il funzionale di Levy - Lieb coincide con quello di Hohenberg e Kohn sull'insieme $\mathcal{V} \subset \mathcal{N}$:

$$F_{HK} = F_{LL} \Big|_{\mathcal{V}} \quad (2.1.16)$$

Proseguiamo la discussione mostrando che il funzionale energia $E_{v_0}[n] = F_{LL}[n] + V_0[n]$ assume il suo valore minimo in corrispondenza della corretta densità di stato fondamentale e che, inoltre, tale minimo coincide con l'energia del ground state E_0 . A tale scopo, scriviamo:

$$E_0 = \inf_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_0 | \Psi \rangle \quad (2.1.17)$$

La ricerca dell'estremo inferiore viene effettuata sullo spazio delle funzioni d'onda Ψ (normalizzate) di N particelle.

In secondo luogo, spezziamo l'inf in una sequenza di due minimizzazioni consecutive: $\inf_{\Psi} = \inf_{n(\mathbf{r}) \in \mathcal{V}} \inf_{\Psi \rightarrow n}$. Allora (Par. 3.4 di [22]):

$$E_0 = \inf_{n(\mathbf{r}) \in \mathcal{V}} \inf_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_0 | \Psi \rangle = \inf_{n(\mathbf{r})} \left[\inf_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle + V_0[n] \right] = \inf_{n(\mathbf{r})} [F_{LL}[n] + V_0[n]] \quad (2.1.18)$$

Pertanto:

$$E_0 = \inf_{n(\mathbf{r})} E_{v_0}[n] \quad (2.1.19)$$

L'estremo inferiore è in realtà un minimo [22]. Ribadiamo inoltre che $n(\mathbf{r})$ appartiene all'insieme $\mathcal{N}$ delle funzioni n -rappresentabili (Eq. 2.1.13).

Si è così dimostrato che lo stato fondamentale si ottiene, nella formulazione di Levy e Lieb, minimizzando il funzionale energia rispetto alle possibili densità $n(\mathbf{r}) \in \mathcal{N}$.

In conclusione, l'impostazione della DFT di Levy e Lieb è una corretta generalizzazione di quella originaria di Hohenberg e Kohn. La prima rappresenta un progresso rispetto alla seconda in quanto fornisce una soluzione chiara al problema della rappresentabilità.

2.1.3 Metodo di Kohn-Sham

Equazioni di Kohn - Sham L'idea chiave del metodo di Kohn - Sham, esposta in un importante articolo del 1965 [24], è di ricondurre un sistema di N fermioni interagenti ad uno, più semplice, costituito da particelle *non interagenti* soggette ad un potenziale efficace.

In tal modo, si rende possibile introdurre un quadro ad orbitali $\phi_j(\mathbf{r})$, rispetto ai quali viene riformulato il problema originario di Hohenberg e Kohn (Par. 2.1.1). Mostriamo che gli orbitali soddisfano un'equazione di tipo Schrödinger.

Consideriamo un sistema di particelle *non* interagenti (Eq. 2.1.1). Per il teorema di Hohenberg e Kohn, è ben definito il funzionale energia:

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n] \quad (2.1.20)$$

La densità nello stato fondamentale, che indichiamo con $n_s(\mathbf{r})$, si ottiene (Par. 2.1.1) dal principio variazionale: $\delta E_s[n] = 0$.

I funzionali energia cinetica e potenziale si scrivono come (Par. 1.1.4):

$$T_s[n] = T_s[\{\phi_j\}] = \sum_{j=1}^N \langle \Psi | \hat{T}_i | \Psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1.21)$$

$$V_s[n] = \int v_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.1.22)$$

È stato messo in evidenza che la dipendenza funzionale di T_s da $n(\mathbf{r})$ può essere sostituita dalla dipendenza dal set di orbitali $\{\phi_j\}$.

(Più precisamente, il primo teorema di H. -K. implica che le funzioni d'onda di particella singola sono esprimibili come funzionali di n : $\phi_j(\mathbf{r}) = \phi_j(\mathbf{r}; [n(\mathbf{r})])$).

L'ipotesi chiave dell'articolo di Kohn e Sham del 1965 [24] è che, per ogni sistema interagente, caratterizzato da un potenziale esterno $v_0(\mathbf{r})$ e da una densità $n(\mathbf{r})$, esista un potenziale $v_s(\mathbf{r})$ tale che la densità nello stato fondamentale del problema non interagente (Eq. 1.1.20) coincida con la densità del problema originario:

$$n(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r}) \quad (2.1.23)$$

Una volta ammesso che esista un potenziale $v_s(\mathbf{r})$ tale da produrre una data densità $n(\mathbf{r})$, l'unicità di v_s segue dal primo teorema di H. - K.

Procediamo a una conveniente riscrittura del funzionale energia. Siano fissati nel problema originario il potenziale $v_0(\mathbf{r})$ e la densità $n_0(\mathbf{r})$. Sommando e sottraendo a E_{v_0} (Eq. 2.1.8) il termine di Hartree $E_H[n]$ e l'energia cinetica del sistema non interagente $T_s[n]$, si ottiene:

$$E_{v_0} = T_s[n] + V_0[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] \quad (2.1.24)$$

Abbiamo introdotto il potenziale e l'energia di Hartree, definiti rispettivamente come:

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.1.25)$$

$$E_H[n] = \int v_H(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.1.26)$$

L'ultimo termine di Eq. 2.1.24, $E_{XC}[n]$, è chiamato funzionale di scambio e correlazione (exchange - correlation).

$$E_{XC}[n] \stackrel{\text{def}}{=} F_{HK}[n] - V_0[n] - E_H[n] \quad (2.1.27)$$

La densità di ground state $n(\mathbf{r})$ si ottiene ponendo a zero la variazione del funzionale $E_s[n]$ (Cap. 4 di [23] e Appendice A):

$$0 = \delta E_{v_0} = E_{v_0}[n_0 + \delta n] - E_{v_0}[n] = \int \left. \frac{\delta E_{v_0}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta T_s + \int d\mathbf{r} \{v_0(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}; [n_0]) + v_{XC}(\mathbf{r}; [n_0])\} \delta n(\mathbf{r}) \quad (2.1.28)$$

Infatti, dalla definizione di derivata funzionale si ha che $\left. \frac{\delta V_0[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = v_0(\mathbf{r})$ e $\left. \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = v_H(\mathbf{r}; [n_0])$. Per analogia, definiamo il potenziale di scambio e correlazione come:

$$v_{XC}(\mathbf{r}; [n_0]) \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} \quad (2.1.29)$$

Se ora si fa variare $E_s[n]$ (Eq. 2.1.20), si ottiene $\delta T_s = - \int v_s(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Inserendo in Eq. 2.1.28 ricaviamo l'espressione del potenziale del sistema fittizio non interagente: d'ora in avanti verrà chiamato potenziale di Kohn - Sham:

$$\boxed{v_{KS}(\mathbf{r}; [n]) = v_0(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}; [n]) + v_{XC}(\mathbf{r}; [n])} \quad (2.1.30)$$

Poiché è ricavato a partire dal funzionale universale $F_{HK}[n]$, il potenziale di scambio e correlazione $v_{XC}(\mathbf{r}; [n])$ è universale, ma la sua espressione esatta è ignota. Ciò nonostante, lo schema di Kohn - Sham costituisce una importante semplificazione matematica e concettuale rispetto alla formulazione di Hohenberg e Kohn (Par. 2.1.1), poiché per determinare la densità di ground state del sistema interagente è sufficiente risolvere un'equazione di Schrödinger per gli orbitali di singola particella:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}; [n]) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.1.31)$$

e poi usare Eq. 1.1.23. Dal punto di vista pratico, questa è una procedura generalmente molto più semplice rispetto alla minimizzazione del funzionale energia di Hohenberg e Kohn (Eq. 2.1.11).

Osservazioni Ricapitolando, per determinare la densità dello stato fondamentale di un sistema di fermioni interagenti, si è sostituito il problema originario con quello più semplice di un sistema di particelle non interagenti soggette a un potenziale efficace $v_{KS}(\mathbf{r})$, determinato in modo tale che le densità nello stato fondamentale dei due sistemi (reale e fittizio) coincidano. L'assunzione dello schema di Kohn - Sham, cioè l'esistenza del potenziale $v_s(\mathbf{r})$, non è stata dimostrata in modo matematicamente rigoroso, se non per sistemi definiti su reticolo (Par. 7.3 di [22], Par. 4.2.1 di [26]). Ciò non ha però costituito un limite alla sua diffusione: il metodo di Kohn - Sham ha consentito di sfruttare le potenzialità contenute nei risultati di Hohenberg e Kohn [18].

In primo luogo, le equazioni di Kohn - Sham possono essere risolte in maniera autoconsistente [26] con tecniche ben note ed efficaci, in modo non dissimile dalle equazione di Hartree-Fock [6] [7], rispetto alle quali sono maggiormente accurate in quanto tengono conto degli effetti di correlazione. In secondo luogo, le approssimazioni per il potenziale di scambio e correlazione sono più accurate di quelle disponibili per il funzionale universale $F_{HK}[n]$. Fonte di errore è soprattutto la rappresentazione dell'energia cinetica del sistema interagente (Par. 7.3 di [22]). Ma quest'ultimo operatore è assente dalle equazioni di Kohn - Sham.

L'elemento che più determina la bontà dei risultati della DFT è la qualità dei funzionali di scambio e correlazione disponibili. Non discuteremo qui delle approssimazioni utilizzate per E_{XC} . L'argomento è dettagliatamente trattato nei già ricordati [23], [22] e [26].

2.2 Problema inverso della DFT

2.2.1 Introduzione

Il problema diretto della teoria del funzionale densità consiste nella ricerca della densità dello stato fondamentale di un sistema di particelle interagenti. Prerequisito è la conoscenza della forma del funzionale energia, ma, poiché questa non è nota con esattezza, si deve ricorrere ad espressioni approssimate. I funzionali di scambio e correlazione E_{XC} attualmente disponibili consentono comunque di ottenere risultati piuttosto accurati, specialmente per sistemi elettronici [19].

I teoremi di Hohenberg e Kohn, però, stabiliscono l'esistenza di una corrispondenza *biunivoca* tra il potenziale esterno e la densità dello stato fondamentale. Di conseguenza, l'argomento può essere invertito: alla densità dello stato fondamentale di un sistema si può associare in modo univoco il potenziale di Kohn-Sham (e quindi il potenziale di scambio e correlazione).

Il problema inverso della DFT consiste allora nel determinare v_{KS} da una densità data, la quale

potrebbe provenire da esperimenti (per es. scattering), oppure da simulazioni di teorie più fondamentali [4].

La possibilità di determinare numericamente l'esatto potenziale v_{KS} è promettente per diverse ragioni. Costituisce infatti un utile riferimento rispetto al quale comparare i funzionali energia già esistenti; potrebbe essere inoltre d'aiuto nello sviluppo di nuove approssimazioni del funzionale di scambio e correlazione [29] [4]. Nell'ambito della fisica nucleare, inoltre, costituisce una via per la determinazione del potenziale efficace alternativa rispetto all'approccio più comune, nel quale si costruisce un'espressione *ad hoc* e si fissa il valore dei parametri da cui dipende mediante una complessa procedura di fit dei dati sperimentali [3] [21].

Nella presente discussione si farà riferimento a due lavori in particolare: l'articolo di Jensen e Wasserman (Ref. [4]) e la tesi di Accorto (Ref. [17]).

2.2.2 Problemi inversi

Un problema matematico viene detto ben posto, secondo la definizione di Hadamard, se sono soddisfatte le seguenti tre condizioni [30]:

1. esiste una soluzione al problema;
2. tale soluzione è unica;
3. la soluzione dipende con continuità dai dati del problema.

La terza condizione è la richiesta che piccole variazioni nei dati (per es. nelle condizioni iniziali di un sistema di equazioni differenziali) producano piccole variazioni sulla soluzione del problema.

Se uno o più dei requisiti non è rispettato, un problema viene detto mal posto. La maggior parte dei problemi diretti soddisfa i requisiti di Hadamard, mentre ciò non è vero per i problemi inversi [31].

Per esempio, il problema della propagazione del calore è ben posto, in quanto, fissate le condizioni iniziali, la soluzione è una sola; inoltre, piccole variazioni nei dati iniziali hanno un impatto limitato sull'evoluzione delle soluzioni. Il problema inverso consistente nel determinare la distribuzione di temperatura all'istante iniziale, nota la distribuzione all'istante finale, è invece mal posto, poiché non può in generale essere garantita l'unicità della soluzione: esiste un vasto insieme di configurazioni iniziali che conducono a stati finali simili o uguali. È ragionevole pensare che, dopo un certo lasso di tempo, la distribuzione di temperatura diventi pressoché uniforme, cancellando la memoria dello stato iniziale.

Si può comprendere quindi come determinare la soluzione di un problema inverso sia in generale piuttosto complicato. Anche quando è possibile dimostrare l'esistenza di un'unica soluzione, ciò non è di grande aiuto pratico per la costruzione di un procedimento di risoluzione (Par. 2.1 di [31]).

Un insieme di tecniche specificamente elaborate per affrontare i problemi inversi è quello costituito dai metodi di regolarizzazione, di cui si parlerà nel Par. 2.2.3. L'idea di fondo della regolarizzazione è di sostituire il problema originario con un altro, di poco differente, che ammetta un'unica soluzione e che sia al contempo robusto.

Alcuni metodi numerici possono rendere un problema meno mal posto di quanto effettivamente non sia, con il risultato di produrre risultati troppo ottimistici. In questi casi si parla di crimini inversi o di overfitting dei dati [31].

Crimini inversi sorgono in genere quando il modello usato per invertire i dati è lo stesso impiegato per generarli, quando si utilizza lo stesso metodo di discretizzazione nei procedimenti diretto e inverso, oppure se non si tiene conto dell'incertezza alla quale sono soggetti i dati usati come input [4] [31].

Il problema diretto della DFT è ben posto. Grazie ai teoremi di Hohenberg e Kohn, infatti, ad un dato potenziale esterno corrisponde un'unica densità di stato fondamentale (Par. 2.1). Per quanto riguarda il problema inverso, può anch'esso essere ritenuto, in linea teorica, ben posto, almeno per sistemi discreti [4]. Tuttavia, i dati richiesti in ingressi, primo fra tutti la densità bersaglio, sono soggetti ad errori (incertezze sperimentali, interpolazioni...) o a carenze di informazioni. Come conseguenza, all'atto pratico le condizioni di Hadamard non sono rispettate. Occorre perciò ricorrere all'utilizzo di tecniche di regolarizzazione e a vari accorgimenti per far sì che sia possibile trovare numericamente delle soluzioni valide al problema.

2.2.3 Regolarizzazione

Esponiamo il metodo di regolarizzazione di Tikhonov con riferimento a un problema lineare del tipo $Ax = y$ ([32], Par. 2.3 di [31]). Le variabili x e y appartengono a due spazi di Hilbert.

Consideriamo il funzionale:

$$F_\delta(x) = \|Ax - y\|^2 + \delta\|x\|^2 \quad (2.2.1)$$

dove $\delta > 0$ è detto parametro di regolarizzazione. Chiamiamo x_δ l'elemento che rende minimo F_δ . È possibile dimostrare che x_δ esiste ed è unico.

L'idea alla base del metodo è controllare sia la norma di $r = y - Ax$, sia la norma di x . Il parametro δ può essere interpretato come il moltiplicatore di Lagrange associato al vincolo $\|x\| = R$ per un qualche $R > 0$.

Il criterio più semplice per la scelta del valore di δ è il principio di discrepanza di Morozov [31] [33]. Supponiamo che il vettore di dati y sia un'approssimazione, soggetta a rumore, di un vettore y_0 . Sia $\epsilon > 0$ una stima del livello di rumore; perciò $\|y - y_0\| \leq \epsilon$. Allora qualsiasi x tale che:

$$\|Ax - y\| \leq \epsilon \quad (2.2.2)$$

dev'essere considerato come una soluzione accettabile.

Ora, sia $f(\delta) = \|Ax_\delta - y\|$ la discrepanza relativa a x_δ . Allora, il principio di Morozov afferma che il parametro δ va scelto in modo tale che:

$$f(\delta) = \|Ax_\delta - y\| = \epsilon \quad (2.2.3)$$

In altre parole, la soluzione regolarizzata non deve produrre residui più piccoli del livello di rumore (ϵ) che caratterizza i dati in ingresso.

2.2.4 Inversione delle equazioni di Kohn - Sham e metodo vLB

Il metodo di Kohn - Sham è condensato nelle seguenti equazioni (Par. 2.1.3):

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) + v_{KS}(\mathbf{r}; [n]) \phi_j(\mathbf{r}) &= \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \\ v_{KS}(\mathbf{r}) &= v_0(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}; [n]) + v_{XC}(\mathbf{r}; [n]) \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Problema diretto e inverso condividono il medesimo sistema di equazioni. Diverse sono tuttavia le incognite e i metodi di risoluzione.

Nel problema diretto, le incognite sono le autofunzioni ϕ_j , gli autovalori ϵ_j e la densità $n(\mathbf{r})$. Il potenziale di Kohn - Sham è dato. Poiché le funzioni d'onda dipendono dalla densità, che è a sua volta un'incognita, il problema va risolto in modo autoconsistente [26] [34].

Nel problema inverso, si hanno come incognite le autofunzioni, gli autovalori e il potenziale di Kohn - Sham, mentre la densità $n(\mathbf{r})$ è fornita come dato in ingresso. Delineiamo la strategia

di risoluzione seguendo il procedimento di van Leeuwen e Baerends (metodo vLB) (Ref. [34]). Come primo passo, moltiplichiamo l'eq. di Schrödinger per $\phi_j^*(\mathbf{r})$ e sommiamo sull'indice j :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \phi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) + v_{KS}(\mathbf{r}; [n]) \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 = \sum_{j=1}^N \epsilon_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2.5)$$

Si riconosce che $\sum_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r})$. Quindi:

$$v_{KS}(\mathbf{r}; [n]) = \frac{1}{n(\mathbf{r})} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \phi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) + \epsilon_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \right\} \quad (2.2.6)$$

Si procede poi in maniera autoconsistente: si sceglie una prima stima di $v(\mathbf{r})$, si risolve l'equazione di Schrödinger risultante, si calcola la densità $n^k(\mathbf{r})$, dove k indica il numero di iterazione, e si modifica il potenziale, per poi ricominciare da capo.

Il ciclo ha termine quando la densità $n(\mathbf{r})$ è sufficientemente vicina alla densità bersaglio $\tilde{n}(\mathbf{r})$. Esistono diversi possibili criteri di convergenza. Per esempio, Ref. [4] suggerisce la seguente formula:

$$\max_{\mathbf{r}} \left| 1 - \frac{n^k(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} \right| < \epsilon \quad (2.2.7)$$

dove ϵ è una certa soglia percentuale. Tuttavia, questo criterio pare non essere quello ottimale nelle applicazioni pratiche; altre possibilità sono discusse in [35] e in [17].

Un ruolo di primo piano riveste la scelta dell'espressione del potenziale iniziale. Sebbene in linea di principio l'algoritmo dovrebbe essere autoconsistente e convergere indipendentemente dal punto di partenza, in realtà la convergenza viene raggiunta soltanto se il potenziale iniziale è sufficientemente simile a quello che sarà il risultato finale [35].

Importante è anche la scelta della formula usata per modificare il potenziale ad ogni iterazione. La più semplice è:

$$v^{k+1}(\mathbf{r}) = \frac{n^k(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} v^k(\mathbf{r}) \quad (2.2.8)$$

L'interpretazione fisica è chiara: il valore del potenziale viene diminuito nei punti in cui la densità calcolata è inferiore alla densità bersaglio; viceversa, viene incrementato nei punti in cui la densità alla k -esima iterazione è più grande di $\tilde{n}(\mathbf{r})$. Alternative sono suggerite in [4] e [35].

La breve presentazione del metodo di van Leeuwen e Baerends dovrebbe essere sufficiente a intuirne i pregi e difetti. Tra i primi va annoverata la semplicità di implementazione: infatti, è sufficiente avere a disposizione poco più di un programma in grado di risolvere numericamente l'equazione di Schrödinger. Inoltre, il metodo ha il suo fondamento nella ben nota formulazione di Kohn-Sham della DFT ed ha un chiaro significato fisico. Tuttavia, presenta un limite significativo: ha una forte dipendenza dalla scelta della forma iniziale del potenziale di Kohn - Sham. L'algoritmo esplora una regione limitata dello spazio dei parametri e la soluzione, quando la convergenza è raggiunta, si discosta poco dalla stima iniziale. Di conseguenza, la quantità di informazione che si può ricavare è in generale abbastanza limitata.

2.2.5 Minimizzazione vincolata

Presentiamo ora un diverso approccio per affrontare il problema inverso della DFT.

Il metodo *constrained-variational* (CV) [4] si basa sulla formulazione di Levy e Lieb (Par. 2.1.2) della DFT. La teoria (Par. 7.3 di [22]) consente di trattare il problema inverso in una prospettiva *global*, ossia in termini della minimizzazione di un funzionale integrale. In questo contesto, il potenziale di Kohn - Sham emerge come il moltiplicatore di Lagrange associato al vincolo che le funzioni d'onda dello stato fondamentale producano una determinata densità, fornita come

dato in ingresso.

In questo paragrafo impostiamo il problema in forma generale. L'applicazione a sistemi di interesse specifico è oggetto del capitolo successivo.

La quantità da minimizzare nel metodo CV è il valore di aspettazione dell'energia cinetica di un sistema di particelle non interagenti (Par. 1.1.4). Nel seguito, il funzionale in questione (T_s) verrà detto funzione obiettivo del problema.

$$T_s[\{\phi_j\}] = \sum_{j=1}^{N_{orb}} \langle \Psi | \hat{T}_j | \Psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.2.9)$$

La sommatoria è estesa agli orbitali di singola particella $\phi_j(\mathbf{r})$ occupati dalle particelle, Ψ è il determinante di Slater ottenuto dalle $\{\phi_j\}$ e d_i indica il numero di occupazione dell'orbitale i -esimo. Per esempio, in sistemi con sole shell chiuse, $d_i = 2j_i + 1$ nella base accoppiata $|n, l, j\rangle$.

Un'integrazione per parti, seguita dall'applicazione del teorema di Gauss, consente di riscrivere l'integranda di 2.2.9 come funzione soltanto del gradiente delle $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$.

$$T_s[\{\phi_j\}] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \int |\nabla \phi_j(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.2.10)$$

poiché

$$\int \phi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \{ \nabla \cdot [\phi_j^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_j(\mathbf{r})] - \nabla \phi_j^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \phi_j(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} = - \int |\nabla \phi_j(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.2.11)$$

L'integrale della divergenza viene ricondotta a un termine di bordo ($\int \nabla \cdot \mathbf{F} dV = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}$) che non dà contributo se alle funzioni d'onda sono state imposte le condizioni al contorno all'infinito.

Nei prossimi capitoli verrà fatto uso sia di Eq. 2.2.9 che di Eq. 2.2.10. La prima torna utile soprattutto quando il modello generale verrà elaborato per l'applicazione a problemi in presenza di simmetria sferica. Il vantaggio della seconda, invece, è di essere posta in forma di azione: è quindi possibile impiegare direttamente i consueti metodi del calcolo delle variazioni, un riepilogo dei quali è in Appendice A.

In riferimento a Eq. 2.2.10, introduciamo la funzione densità di energia cinetica (ossia la lagrangiana associata a T_s):

$$t_s(\mathbf{r}, \{\phi_j\}, \{\nabla \phi_j\}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j |\nabla \phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2.12)$$

tale per cui:

$$T_s[\{\phi_j\}] = \int t_s(\mathbf{r}, \{\phi_j(\mathbf{r})\}, \{\nabla \phi_j(\mathbf{r})\}) d\mathbf{r} \quad (2.2.13)$$

Nella formulazione di Levy - Lieb (Par. 2.1.2 e Ref. [25]), il funzionale energia viene minimizzato una prima volta rispetto alle funzioni d'onda normalizzate Ψ tali da generare una data densità $\tilde{n}(\mathbf{r})$ e in seguito sull'insieme densità n -rappresentabili.

$$E_0 = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r}) \in \mathcal{N}} \min_{\Psi \rightarrow \tilde{n}} T_s[\{\phi_j\}] \quad (2.2.14)$$

Chiamiamo $n(\mathbf{r})$ la densità di singola particella corrispondente a Ψ . Allora la condizione espressa nella prima minimizzazione di Eq. 2.2.14 si traduce nel vincolo:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 = \tilde{n}(\mathbf{r}) \quad (2.2.15)$$

Di conseguenza, valutare il funzionale T_s è un problema di minimizzazione vincolata (Ref. [29] e Cap.2 di [17]).

Per una assegnata densità $\tilde{n}(\mathbf{r})$, introduciamo una funzione $v(\mathbf{r})$ come moltiplicatore di Lagrange associato al vincolo locale Eq. 2.2.15. Il significato di $v(\mathbf{r})$ sarà chiarito in seguito. Ciò equivale in forma integrale al seguente vincolo:

$$G_d[\{\phi_j\}; v(\mathbf{r})] \stackrel{\text{def}}{=} \int v(\mathbf{r}) [n(\mathbf{r}) - \tilde{n}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = 0 \quad (2.2.16)$$

Imponiamo inoltre che le funzioni d'onda di singola particella siano ortonormali. Definiamo, cioè, i seguenti vincoli integrali:

$$G_{ij}[\{\phi_i\}] \stackrel{\text{def}}{=} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad i = 1, \dots, N_{orb}, j \leq i \quad (2.2.17)$$

Poichè $G_{ij} = G_{ji}$, è sufficiente restringersi a $j \leq i$.

Indicheremo i moltiplicatori di Lagrange associati ai vincoli G_{ij} con $-d_i \epsilon_{ij}$.

Introduciamo poi il funzionale costo J :

$$J[\{\phi_j\}; v(\mathbf{r}), \{\epsilon_{ij}\}] \stackrel{\text{def}}{=} T_s[\{\phi_j\}] + G_d[\{\phi_j\}; v(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^{N_{orb}} \sum_{j=1}^i d_i \epsilon_{ij} G_{ij}[\{\phi_j\}] \quad (2.2.18)$$

ossia più esplicitamente:

$$J[\{\phi_j\}; v(\mathbf{r}), \{\epsilon_{ij}\}] = T_s[\{\phi_j\}] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^{N_{orb}} \sum_{j=1}^i d_i \epsilon_{ij} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.2.19)$$

La lagrangiana associata a J è la funzione $\mathcal{L}$ tale che $J = \int \mathcal{L} d\mathbf{r}$:

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \{\phi_j\}, \{\nabla \phi_j\}; v(\mathbf{r}), \{\epsilon_i\}) = t_s(\mathbf{r}, \{\phi_j\}, \{\nabla \phi_j\}) + v(\mathbf{r}) \left[\sum_{i=1}^{N_{orb}} d_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \right] - \sum_{i=1}^{N_{orb}} \sum_{j=1}^i d_i \epsilon_{ij} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.2.20)$$

È stata messa in evidenza la dipendenza dai moltiplicatori $\{\epsilon_i\}$ e $v(\mathbf{r})$.

La minimizzazione vincolata di T_s (Eq. 2.2.14) è così sostituita dalla minimizzazione libera di J , insieme alla richiesta che siano soddisfatte le equazioni che definiscono i vincoli.

Con riferimento a Eq. 2.2.16, 2.2.17 e 2.2.18, il problema risulta definito dal seguente sistema:

$$\boxed{\delta J[\{\phi_j\}; v(\mathbf{r}), \{\epsilon_i\}] = 0 \quad G_d[\{\phi_j\}; v(\mathbf{r})] = 0 \quad G_{ij}[\{\phi_i\}] = 1 \quad i = 1, \dots, N_{orb}, j \leq i} \quad (2.2.21)$$

Risolvere il problema consiste nel determinare le funzioni d'onda $\phi_j(\mathbf{r})$ e i moltiplicatori $v(\mathbf{r})$ e ϵ_{ij} che soddisfano le Eq. 2.2.21.

La variazione del funzionale costo può essere effettuata indifferentemente rispetto agli orbitali $\{\phi_j\}$ oppure ai loro complessi coniugati. Se l'hamiltoniana del sistema di molte particelle è indipendente dal tempo, infatti, le equazioni che si ottengono nei due modi contengono le stesse informazioni.

È interessante mostrare esplicitamente quali equazioni discendono dal principio variazionale $\delta J = 0$. Calcoliamo la derivata funzionale di J rispetto alla funzione $\phi_k^*(\mathbf{r})$:

$$0 = \frac{\delta J(\{\phi_j\})}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_k^*} - \nabla \cdot \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\nabla \phi_k^*)} \right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_k(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^k \epsilon_{ki} \phi_i(\mathbf{r}) \right] d_i \quad (2.2.22)$$

Segue quindi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + v(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^k \epsilon_{kl} \phi_l(\mathbf{r}) \quad (2.2.23)$$

Nell'operatore $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + v(\mathbf{r})$ riconosciamo l'hamiltoniana di singola particella. Poiché tale operatore è autoaggiunto, esiste una trasformazione canonica tale per cui è possibile ricondurre la precedente equazione alla familiare equazione di Schrödinger (Par. 7.3 di [22]):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + v(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \quad (2.2.24)$$

È stata quindi chiarito il significato del moltiplicatore associato al vincolo sulla densità, il quale va interpretato come potenziale esterno di singola particella. Parallelamente, è stata mostrata la sostanziale equivalenza tra la formulazione integrale del problema e la consueta impostazione in termini di equazioni differenziali.

2.2.6 Confronto tra i metodi vLB e CV

Il metodo di van Leeuwen e Baerends (Par. 2.2.4) e il metodo constrained-variational (Ref. 2.2.5) presentano caratteristiche per certi versi complementari.

Il primo si rifà al metodo di Kohn - Sham e richiede la soluzione dell'equazione di Schrödinger. Il fatto di dover risolvere ad ogni iterazione un'equazione agli autovalori rappresenta un considerevole limite sul piano dell'efficienza. Dal punto di vista computazionale, il secondo si presenta perciò vantaggioso [4]. Inoltre, il metodo CV esplora una regione più ampia dello spazio dei parametri nella ricerca della soluzione del problema di ottimizzazione [17]. Di conseguenza, la scelta del punto di partenza, in questo caso la forma delle funzioni d'onda, ha un'influenza limitata sul risultato finale: potenzialmente, si possono trarre molte più informazioni sul potenziale di Kohn - Sham attraverso il metodo CV piuttosto che con il metodo vLB. Un altro aspetto interessante è la generalità della formulazione del metodo CV, la quale fa prospettare l'eventualità di applicazione a contesti differenti con piccole modifiche.

D'altro canto, l'impostazione stessa del metodo variazionale, piuttosto generale e in un certo senso matematica, ha come conseguenza che a volte si trovino soluzioni che non rispettano alcuni dei requisiti fisici che dovrebbe soddisfare un potenziale. Per di più, il far uso di una libreria specializzata in problemi di ottimizzazione (IPOPT), della quale non conosciamo i dettagli dell'implementazione, complica la ricerca dei parametri ottimali per il suo funzionamento. Da questo punto di vista, il metodo vLB presenta maggiori pregi, poiché, per quanto semplice, è fisicamente motivato e modificabile senza sforzo. Inoltre, le difficoltà di implementazione del metodo variazionale sono rilevanti [4].

Tuttavia, le notevoli potenzialità e generalità del metodo CV sono motivazioni sufficienti ad effettuare un tentativo di realizzazione dell'algoritmo e di sua applicazione a problemi reali.

Capitolo 3

Implementazione del metodo *constrained-variational*

3.1 Introduzione

Nel Cap. 1 è stato discusso il problema inverso della DFT e sono stati presentati nei loro tratti essenziali due metodi di soluzione. In questo capitolo, riprendiamo il metodo *constrained variational* (CV), esposto in forma generale nel Par. 2.2.5, e lo sviluppiamo in modo da consentirne l'applicazione a sistemi di interesse fisico e l'implementazione in un programma numerico.

Le Eq. 2.2.21, le quali definiscono il problema inverso in forma variazionale, sono piuttosto complesse, poiché coinvolgono un numero considerevole di funzioni d'onda, ciascuna dipendente da tre variabili spaziali. Si è deciso allora di limitarsi a studiare sistemi dotati di simmetria sferica: sotto questa ipotesi, il problema tridimensionale si riduce ad uno nella sola variabile radiale r , con una notevole semplificazione per quanto concerne la realizzazione pratica dell'algoritmo e l'analisi dei risultati.

D'altro canto, tale assunzione riduce il campo di applicabilità del metodo CV: nell'ambito della fisica nucleare ai nuclei semi-magici o magici, o più in generale a sistemi con shell chiuse.

Nel Par. 3.2 deriviamo la forma esplicita delle equazioni che definiscono il metodo CV nell'ipotesi di simmetria sferica. Perché esso possa essere implementato in un programma efficiente, occorre però effettuare ancora un passaggio intermedio: al fine di migliorare l'accuratezza e la stabilità dell'algoritmo, il problema verrà espresso in funzione di nuove variabili e modificato con l'aggiunta di un termine di penalità.

Nel Par. 3.3 verrà descritta la procedura di discretizzazione adottata per l'implementazione del metodo CV.

3.2 Metodo CV per sistemi sfericamente simmetrici

3.2.1 Densità per shell chiuse

La densità di probabilità per un sistema dotato di simmetria nel quale tutte le shell sono complete è data da:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha \sigma} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (3.2.1)$$

dove le funzioni d'onda sono scritte nella base accoppiata, $\alpha = (nlsjm_j)$ e la somma è estesa a tutti i possibili valori di α e σ .

Si dimostra che la densità dipende soltanto dalla componente radiale delle funzioni d'onda (Par. 1.1.1):

$$n(r) = \sum_{nlj} \frac{|u_{nlj}(r)|^2}{r^2} \frac{2j+1}{4\pi} \quad (3.2.2)$$

oppure in forma più generale:

$$n(r) = \sum_k d_k \frac{|u_k(r)|^2}{4\pi r^2} \quad (3.2.3)$$

Il numero di occupazione d_k assume il valore massimo ammissibile, pari alla piena occupazione della shell.

3.2.2 Equazioni in simmetria sferica

In coordinate sferiche, l'operatore laplaciano assume la seguente forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\Lambda^2}{r^2} \quad (3.2.4)$$

dove Λ^2 , detto operatore di Legendre, dipende soltanto dalle variabili angolari. Nel caso tridimensionali Λ^2 è dato da:

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3.2.5)$$

Si può mostrare, per esempio confrontando ∇^2 con l'identità $\mathbf{p}^2 = \frac{1}{r} p_r^2 r + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}$ in rappresentazione di Schrödinger, che Λ^2 è proporzionale a $\mathbf{L}^2$.

In particolare, $\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \Lambda^2$. Ma poiché le armoniche sferiche sono autofunzioni del quadrato del momento angolare con autovalori $l(l+1)\hbar^2$, segue che:

$$\Lambda^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.2.6)$$

Siamo ora in grado di procedere al calcolo dell'espressione del funzionale T_s in simmetria sferica.

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \phi(\mathbf{r}, \sigma)) + \frac{\Lambda^2}{r^2} \phi(\mathbf{r}, \sigma) = \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} \right] \mathcal{Y}(\theta, \phi, \sigma) + \frac{u(r)}{r} \Lambda^2 \mathcal{Y}(\theta, \phi, \sigma) \quad (3.2.7)$$

Quindi:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}, \sigma) = \left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u(r) \right] \frac{\mathcal{Y}(\theta, \phi, \sigma)}{r} \quad (3.2.8)$$

L'elemento di volume in coordinate sferiche è pari a $d\mathbf{r} = r^2 dr d\Omega$. Quindi:

$$\sum_{\sigma} \int \phi^*(\mathbf{r}, \sigma) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, \sigma) d\mathbf{r} = \sum_{\sigma} \int |\mathcal{Y}(\theta, \phi, \sigma)|^2 d\Omega \int_0^{\infty} \left(\frac{u^*(r)}{r} \right) \frac{1}{r} \left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u(r) \right] r^2 dr \quad (3.2.9)$$

Ma le armoniche sferiche sono normalizzate, quindi l'integrale iniziale si riconduce al seguente integrale unidimensionale:

$$\sum_{\sigma} \int \phi^*(\mathbf{r}, \sigma) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, \sigma) d\mathbf{r} = \int_0^{\infty} u^*(r) \left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u(r) \right] dr \quad (3.2.10)$$

Di conseguenza, il funzionale energia cinetica T_s in simmetria sferica è dato da:

$$T_s[\{u_j\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \int_0^\infty u_j^*(r) \left[\frac{\partial^2 u_j(r)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u_j(r) \right] dr = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \int_0^\infty \left[|u_j'(r)|^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} |u_j(r)|^2 \right] dr \quad (3.2.11)$$

In effetti, poiché l'hamiltoniana del sistema non dipende esplicitamente dal tempo, le funzioni $u(r)$ possono essere scelte reali. Nel seguito ometteremo il simbolo di modulo: $|\cdot|$.

Con passaggi analoghi, il vincolo di Eq. 2.2.16 diventa:

$$G_d[\{u_j\}; v(r)] = \int_0^\infty v(r) \left[\left(\sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j u_j^2(r) \right) - 4\pi r^2 \tilde{n}(r) \right] dr = 0 \quad (3.2.12)$$

Richiede più attenzione l'elaborazione dei vincoli di ortonormalità Eq. 2.2.17.

$$\left(\sum_{\sigma} \int \mathcal{Y}_i^*(\theta, \phi, \sigma) \mathcal{Y}_j(\theta, \phi, \sigma) d\Omega \right) \left(\int_0^\infty u_i(r) u_j(r) dr \right) = \delta_{ij} \quad (3.2.13)$$

L'integrale sulle variabili angolari è pari, in virtù delle proprietà delle armoniche sferiche, a $\delta_{l_i l_j} \delta_{j_i j_j}$. Ora, se $l_i \neq l_j$ o $j_i \neq j_j$, il vincolo è automaticamente soddisfatto. Se invece $l_i = l_j$ e $j_i = j_j$, la condizione di ortogonalità delle funzioni d'onda complete è verificata se si impone il vincolo di ortonormalità sulle funzioni radiali ridotte:

$$G_{ij}[\{u_i\}] = \int_0^\infty u_i(r) u_j(r) dr = \delta_{ij} \quad \text{se } l_i = l_j, j_i = j_j; i = 1, \dots, N_{orb}, j \leq i \quad (3.2.14)$$

3.2.3 Riscaldamento

Gli autori di Ref. [4] osservano che, specialmente nelle regioni in cui le funzioni d'onda decadono esponenzialmente, la rappresentazione degli operatori di derivazione (laplaciano) mediante differenze finite (Par. 3.3) conduce ad errori considerevoli. Un possibile rimedio è introdurre degli orbitali riscaldati $\{f_j(\mathbf{r})\}$ definiti come: $f_j(\mathbf{r}) = \frac{\phi_j(\mathbf{r})}{\sqrt{\tilde{n}(\mathbf{r})}}$.

Poiché $\tilde{n}(\mathbf{r}) \sim |\phi(\mathbf{r})|^2$, le funzioni $\{f_j\}$ hanno un andamento molto meno ripido rispetto alle $\phi(\mathbf{r})$. Inoltre, essendo dell'ordine di grandezza dell'unità per tutti i valori di r , le funzioni riscalate consentono di evitare gli errori numerici che si producono quando si combinano numeri di ordini di grandezza molto distanti.

Nell'ottica di un'applicazione a problemi in simmetria sferica, Ref. [17] suggerisce una formula di riscaldamento leggermente diversa, per quanto identica dal punto di vista concettuale:

$$u_j(r) = \sqrt{4\pi \tilde{n}(r)} r f_j(r) \quad (3.2.15)$$

Il passo successivo sarà quindi esprimere il problema (Par. 3.2) in funzione delle nuove variabili riscalate $f_j(r)$.

3.2.4 Regolarizzazione

Come discusso nel Par. 2.2.3, i problemi mal posti sono soggetti ad instabilità numeriche. Gli algoritmi volti alla loro risoluzione numeriche richiedono precauzioni particolari e l'impiego di metodi specifici come le tecniche di regolarizzazione.

Per quanto riguarda il metodo CV, gli autori di [4] e di [17] suggeriscono di regolarizzare il funzionale energia cinetica con il metodo di Tikhonov [31], imponendo un vincolo sulla norma

(nel senso dello spazio L^2) delle derivate delle funzioni $f_j(r)$. In tal modo, nella ricerca delle soluzioni del problema di minimizzazione, vengono penalizzate le funzioni che presentano rapide variazioni .

Si introducono allora il funzionale penalità $R(\{f_j\}; \alpha)$ e il parametro di penalità $\alpha > 0$:

$$R[\{f_j\}; \alpha] \stackrel{\text{def}}{=} \alpha \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \int \left| \dot{f}_j(r) \right|^2 dr = -\alpha \sum_{j=1}^{N_{orb}} \int f_j(r) \ddot{f}_j(r) dr \quad (3.2.16)$$

D'ora in avanti, l'oggetto della minimizzazione non sarà più il funzionale energia cinetica T_s , ma il funzionale regolarizzato O :

$$O[\{f_j\}; \alpha] \stackrel{\text{def}}{=} T_s[\{f_j\}] + R[\{f_j\}; \alpha] \quad (3.2.17)$$

3.2.5 Riscrittura del problema in funzione degli orbitali riscaldati

Il prossimo passo è quindi esprimere le equazioni di Par. 3.2 in funzione delle nuove variabili. La relazione

$$n(r) = \tilde{n}(r) \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j f_j^2(r) \quad (3.2.18)$$

suggerisce di riscrivere il vincolo sulla densità $n(r) = \tilde{n}(r)$ in una forma particolarmente semplice:

$$g_d(\{f_j\}, r) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j f_j^2(r) = 1 \quad (3.2.19)$$

Quest'espressione verrà impiegata al momento di implementare il metodo CV in un programma al calcolatore (Par. 3.3).

Per completezza, riportiamo anche la forma dei vincoli integrali in funzione delle f_j . Essa si ricava facilmente combinando le Eq. 3.2.14 e 3.2.12 con Eq. 3.2.15:

$$G_d[\{f_j\}; v(r)] = \int_0^\infty v(r) \left[\left(\sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j f_j^2(r) \right) - 1 \right] 4\pi \tilde{n}(r) r^2 dr = 0 \quad (3.2.20)$$

Per quanto riguarda i vincoli di ortonormalità:

$$G_{ij}[\{f_i\}] = \int_0^\infty 4\pi \tilde{n}(r) r^2 f_i(r) f_j(r) dr = 1 \quad \text{se } l_i = l_j, j_i = j_j; i = 1, \dots, N_{orb}, j \leq i \quad (3.2.21)$$

Il calcolo del funzionale obiettivo in dipendenza dalle variabili $\{f_j\}$ è più laborioso. Riportiamo qui soltanto il risultato, rimandando all'Appendice B per i dettagli:

$$O[\{f_j\}] = \sum_j d_j \int dr \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \left[C_0(r, j) f_j^2(r) + C_1(r) f_j(r) \dot{f}_j(r) + C_2(r) f_j(r) \ddot{f}_j(r) \right] - \alpha f_j(r) \ddot{f}_j(r) \right\} \quad (3.2.22)$$

dove

$$\begin{aligned}
C_2(r) &\stackrel{\text{def}}{=} A^2(r) = r^2 \tilde{n}(r) \\
C_1(r) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dr} C_2(r) = r^2 \tilde{n}'(r) + 2r \tilde{n}(r) \\
C_0(r, j) &\stackrel{\text{def}}{=} -l_j(l_j + 1) \tilde{n}(r) + r \tilde{n}'(r) + \frac{r^2}{2} \tilde{n}''(r) - \frac{r^2}{4} \frac{[\tilde{n}'(r)]^2}{\tilde{n}(r)}
\end{aligned} \tag{3.2.23}$$

Quelle espote nel presente paragrafo sono le equazioni fondamentali del metodo CV applicato a sistemi sfericamente simmetrici.

3.3 Implementazione numerica

Il metodo CV, come elaborato nel Par. 3.2.5, è ora pronto per essere implementato in un programma al calcolatore.

L'obiettivo è determinare il potenziale di Kohn - Sham corrispondente a una densità di stato fondamentale fornita come dato in ingresso. La strategia di risoluzione prevede di effettuare la minimizzazione vincolata di $O[\{f_j(r)\}]$ con una libreria specializzata, IPOPT [4], grazie alla quale si determinano le funzioni d'onda riscalate $\{f_j(r)\}$ soluzioni del problema. Gli orbitali corrispondenti sono in generale trasformazioni unitarie degli orbitali di Kohn - Sham [4] [22].

Una volta trovate le funzioni d'onda, le equazioni di Eulero - Lagrange equivalenti al problema variazionale $\delta J = 0$ si riconducono ad un sistema algebrico lineare, nel quale le incognite sono gli autovalori ϵ_{jk} e il potenziale di Kohn - Sham nei vari punti della griglia. Delineeremo nel Par. 3.3.3 il procedimento che consente di determinare il potenziale per questa via.

3.3.1 IPOPT

Il metodo constrained-variational è, dal punto di vista matematico, un problema non lineare di ottimizzazione vincolata. Jensen e Wassermann [4] propongono di utilizzare per la sua risoluzione la libreria IPOPT (Interior Point OPTimizer)¹.

IPOPT è una libreria specializzata nel risolvere problemi di minimizzazione di grandi dimensioni. Un'ottima introduzione sia all'algoritmo alla base di IPOPT, sia all'utilizzo pratico del software è l'articolo di Wächter, Ref. [36], mentre per una dettagliata discussione matematica si rimanda a Ref. [37] dello stesso autore.

IPOPT richiede che l'utente fornisca una serie di informazioni e di metodi. In primo luogo, il problema viene definito attraverso l'implementazione dell'espressione della funzione obiettivo (in dipendenza delle variabili del problema) e di quella dei vincoli.

Sono necessari, inoltre, il gradiente della funzione obiettivo, lo jacobiano dei vincoli e l'hessiana del problema completo. Il calcolo di quest'ultima può in effetti essere automatizzato, ma, se c'è modo di conoscere la sua espressione analitica, è preferibile farne uso.

L'algoritmo richiede che si specifichi anche la struttura delle matrici jacobiana ed hessiana. Spesso, infatti, matrici di grandi dimensioni sono sparse, cioè contengono un elevato numero di entrate identicamente nulle. È allora conveniente memorizzare soltanto gli elementi non nulli, tenendo traccia separatamente della loro posizione all'interno della matrice originaria, ciò che definisce appunto la struttura. Il guadagno dal punto di vista computazionale è notevole, in quanto si riduce di molto il numero delle dispendiose operazioni di algebra lineare [36].

È infine richiesto di fornire il punto di partenza della procedura di ottimizzazione. La scelta della stima iniziale delle variabili del problema è di notevole importanza per due ordini di ragioni: in primo luogo, se si avvia la ricerca da un punto sufficientemente vicino alla soluzione, l'algoritmo

¹ <https://projects.coin-or.org/Ipopt>

convergerà rapidamente; viceversa, un cattivo guess iniziale potrebbe far sì che la convergenza a un punto stazionario non venga proprio raggiunta. In secondo luogo, IPOPT individua un candidato minimo locale del problema, ma non ha modo di determinare se ne esistano di altri, nè se quello trovato sia un minimo globale. A seconda del punto da cui inizia l'ottimizzazione, l'algoritmo esplora una parte soltanto dello spazio delle fasi: potrebbe quindi individuare una soluzione corretta dal punto di vista matematico, ma che non soddisfa determinati criteri dal punto di vista fisico. Queste considerazioni si applicano in special modo a problemi dipendenti da un gran numero di variabili, tra i quali lo stesso metodo CV.

In definitiva, suggeriamo di dedicare una certa attenzione alla scelta di un'approssimazione ragionevole a quella che ci si attende essere la soluzione del problema. Allo stesso tempo, potrebbe essere utile sperimentare diversi punti di partenza plausibili.

Nel prossimo paragrafo mostreremo come implementare il funzionale obiettivo e i vincoli; gradiente, jacobiano ed hessiana si trovano invece in Appendice B.2.

3.3.2 Discretizzazione

La prima questione da affrontare nel tentativo di implementare il metodo CV in un programma è quello della discretizzazione.

Le equazioni ricavate nel Par. 3.2.5 sono espresse in forma di funzionali integrali, definiti su un insieme di funzioni $\{f_j(r)\}$. Passando dalla formulazione analitica all'implementazione numerica, il dominio di definizione (un intervallo chiuso $[a, b]$) viene rimpiazzato da un insieme discreto di punti, che indicheremo con r_i , e il cui valore è dato dalla semplicissima relazione:

$$r_i = a + hi \quad 0 \leq i < M_{points} \quad (3.3.1)$$

dove h è il passo della griglia ($h = (b - a) / M_{points}$).

Di conseguenza, le funzioni $f_j(r)$ sono sostituite da vettori, contenenti ciascuno M_{points} elementi. Utilizziamo la notazione $f_i^j \equiv f_j(r_i)$, in cui l'apice indica il numero di orbitale e il pedice la posizione in cui è valutata la funzione.

Ma il funzionale obiettivo J dipende anche dalle derivate prime e seconde delle $f_j(r)$. Queste devono pertanto essere approssimate come opportune combinazioni degli elementi f_i^j . Si è scelto di utilizzare il metodo delle differenze finite al quarto ordine, nel quale le derivate sono espresse dalle seguenti formule:

$$\dot{f}_i^j = \sum_{k=-2}^{+2} \frac{w_k}{h} f_{i+k}^j \quad \ddot{f}_i^j = \sum_{k=-2}^{+2} \frac{v_k}{h^2} f_{i+k}^j \quad (3.3.2)$$

I coefficienti sono dati da ²:

$$w_{-2} = \frac{1}{12} \quad w_{-1} = -\frac{2}{3} \quad w_{+1} = \frac{2}{3} \quad w_{+2} = -\frac{1}{12} \quad (3.3.3)$$

$$v_{-2} = -\frac{1}{12} \quad v_{-1} = \frac{4}{3} \quad v_0 = -\frac{5}{2} \quad v_{+1} = \frac{4}{3} \quad v_{+2} = -\frac{1}{12} \quad (3.3.4)$$

Una discussione dell'argomento si trova in qualsiasi libro di metodi numerici, per esempio [38]. In questa sede, è sufficiente dire che tale scelta si distingue per l'ottima accuratezza numerica e allo stesso tempo per la semplicità, vantaggiosa alla luce di calcoli ulteriori, come quelli svolti in Appendice B.2. Il maggior costo in termini di valutazioni di funzioni (cinque per ogni derivata), inoltre, non ha mostrato un impatto significativo sulle performance dell'algoritmo.

²https://en.wikipedia.org/wiki/Finite_difference_coefficient

Occorre aggiungere una precisazione. L'Eq. 3.3.2, detta formula delle differenze finite centrate, non è valida ai "bordi" del dominio di definizione, ossia quando l'indice di posizione i assume i valori estremi $0, 1, M-1, M-2$. Sarebbero infatti richiesti elementi inesistenti quali $f_{-1}^j, \dots, f_{M+1}^j$. La soluzione al problema è immediata e consiste nell'utilizzare le formule delle differenze finite asimmetriche, riportate in Appendice B.1.2, in cui la derivata viene calcolata valutando la funzione nei punti $i, \dots, i+4$ oppure nei punti $i-4, \dots, i$.

Rimane da compiere un passo ulteriore. L'operatore integrale, infatti, deve essere approssimato da una somma finita di termini. La nostra scelta cade sul metodo di Simpson ³ (Cap. 4 di [38]), anch'esso semplice da implementare e allo stesso tempo sufficientemente accurato.

Per una generica funzione F :

$$\int_a^b F(x) dx \approx \frac{h}{3}(F_0 + 4F_1 + 2F_2 + \dots + F_M) = \frac{h}{3} \sum_{k=0}^M c_k F_k \quad (3.3.5)$$

L'errore che si commette nell'approssimare l'integrale con la formula di Simpson è dell'ordine di h^5 . I coefficienti sono definiti tali che, se M è il numero di punti in cui è stato suddiviso l'intervallo di integrazione ed M è pari :

$$c_0 = c_M = 1 \quad c_k = 4 \quad \text{se } k \text{ dispari} \quad c_k = 2 \quad \text{se } k \text{ pari} \quad (3.3.6)$$

La discussione svolta finora ci consente adesso di esprimere il funzionale obiettivo e i vincoli come funzioni scalari di più variabili indipendenti, cioè degli $N_{orbitals} \times M_{points}$ elementi f_i^j . Dalle equazioni di Par. 3.2.5 si ricavano dunque le seguenti espressioni, che saranno utilizzate per definire il problema all'interno del programma:

$$O(\{f_i^j\}) = \sum_{i=0}^{M_{points}} c_i \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \left(C_0(r, j) (f_i^j)^2 + C_1(i) f_i^j \tilde{f}_i^j + C_2(i) f_i^j \tilde{\tilde{f}}_i^j \right) - \alpha f_i^j \tilde{\tilde{f}}_i^j \right] \quad (3.3.7)$$

$$g_d(i) = \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j (f_i^j)^2 = 1 \quad (3.3.8)$$

$$G_{ij}(\{f_p^q\}) = \sum_{p=0}^{M_{points}} c_p 4\pi r_p^2 \tilde{n}(p) (f_p^i f_p^j) = \delta_{ij} \quad j \leq i \quad (3.3.9)$$

3.3.3 Calcolo del potenziale

La soluzione di un problema di ottimizzazione vincolata fornita da IPOPT comprende i valori sia delle variabili del problema, sia dei moltiplicatori di Lagrange associati ai vincoli. Nel caso del metodo CV, vengono restituiti i valori delle funzioni riscalate, dei moltiplicatori dei vincoli di ortonormalità e dei moltiplicatori associati al vincolo di densità.

Poiché in precedenza è stato illustrato come questi ultimi coincidano, in linea teorica, con i valori assunti dal potenziale di Kohn - Sham nei vari punti dell'intervallo di definizione, sembrerebbe che il nostro scopo sia stato raggiunto. Tuttavia, nella definizione del problema all'interno di IPOPT il legame tra $v_{KS}(r)$ e i moltiplicatori di Lagrange va perduto. Si è preferito allora seguire un'altra strategia: il potenziale sarà ricavato sfruttando la conoscenza degli orbitali che risolvono il problema inverso dalle equazioni di Eulero - Lagrange.

³<https://www.intmath.com/integration/6-simpsons-rule.php>

Con riferimento al Par. 3.2.2

$$\mathcal{L} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \left(\dot{u}_j^2(r) + \frac{l_j(l_j+1)}{r^2} u_j^2(r) \right) + v(r) \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j u_j^2(r) - \sum_{j=1}^{N_{orb}} \sum_{i=1}^j \epsilon_{ji} u_j(r) u_i(r) \quad (3.3.10)$$

Le equazioni di Eulero - Lagrange corrispondenti sono:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} 2d_k \left(\ddot{u}_k(r) - \frac{l_k(l_k+1)}{r^2} u_k(r) \right) + 2d_k v(r) u_k(r) = \sum_{j=1}^{N_{orb}} d_j \epsilon_{jk} (1 + \delta_{jk}) u_j(r) \quad (3.3.11)$$

Le funzioni radiali si ricavano immediatamente dalle funzioni riscalate mediante Eq. 3.2.15. Il metodo delle differenze finite permette di calcolare subito anche la matrice delle derivate seconde $\ddot{u}_i^j$. Di conseguenza, le N_{orb} equazioni sopra scritte costituiscono un sistema di equazioni lineari nelle incognite ϵ_{jk} e $v_i \equiv v_{KS}(r_i)$. L'impiego di una libreria specializzata in algebra lineare, nella fattispecie Eigen⁴, consente di calcolare velocemente la soluzione e di dedurre perciò il potenziale di Kohn - Sham in tutti i punti della griglia.

⁴ http://eigen.tuxfamily.org/index.php?title=Main_Page

Capitolo 4

Risultati

In questo capitolo riportiamo i risultati ottenuti con il programma che implementa il metodo *constrained-variational* (CV).

Il metodo CV costituisce una possibile soluzione al problema inverso della DFT, il quale consiste nel determinare, a partire dalla conoscenza della densità nello stato fondamentale di un dato sistema, il potenziale efficace agente sulle particelle del sistema stesso.

Nei capitoli precedenti è stato dettagliatamente mostrato il metodo CV per sistemi sfericamente simmetrici. Ora, dopo un test sull'oscillatore armonico, lo applichiamo allo studio del potenziale dei nuclei magici, e in particolare del ^{208}Pb e del ^{40}Ca . Il primo è interessante come esempio di nucleo pesante e soprattutto in quanto è uno dei pochi nuclei per i quali sono disponibili sia la densità sperimentale protonica, sia quella neutronica. Il secondo è un nucleo di massa media: grazie ad esso possiamo studiare il metodo CV in un più ampio insieme di dimensioni del nucleo.

4.1 Test: l'oscillatore armonico

Per verificare il funzionamento del codice, abbiamo effettuato una serie di test sul problema dell'oscillatore armonico. Le autofunzioni del problema dell'oscillatore armonico sono infatti note con esattezza (Par. 1.1.3); possono essere allora utilizzate per generare la densità nello stato fondamentale di un sistema composto da un numero qualsiasi di particelle. Ricordiamo che le espressioni elaborate nel Cap. 3 valgono sotto l'ipotesi di simmetria sferica e risultano applicabili, almeno in via esatta, soltanto a sistemi in cui tutte le shell sono completamente occupate. Nel caso dei nuclei, ciò vorrà dire che analizzeremo nuclei magici o doppiamente magici. Nel caso dell'oscillatore armonico, gli orbitali (Tab. 1.1.1) vengono assunti interamente riempiti: ciascun livello contiene $2l + 1$ particelle.

Una volta calcolata la densità mediante Eq. 3.2.3, essa viene fornita come dato in ingresso all'algoritmo, il quale emette in output gli autovalori ϵ_{ij} e il potenziale di Kohn - Sham. Quest'ultimo deve coincidere, a meno di una costante additiva, con il potenziale armonico usato per generare i dati relativi alla densità.

Nella Fig. 4.1 viene mostrato il potenziale di Kohn - Sham risultante dall'inversione della densità generata da un sistema di 92 particelle occupanti completamente 10 orbitali nella base degli autostati dell'oscillatore armonico. Nell'ottica di un'applicazione ai nuclei, come parametri del potenziale armonico sono stati utilizzati la massa del protone e la frequenza del modello a shell, corrispondente a $\hbar\omega = \frac{41 \text{ MeV}}{A^{1/3}}$ (Eq. 1.2.3). Si è scelto di considerare l'intervallo $[0.1, 10]$ fm con un passo di 0.1 fm e un parametro di penalità di 0.1. In questo primo test, si è preso come punto di partenza dell'algoritmo di ottimizzazione le autofunzioni stesse dell'oscillatore armonico (Par. 1.1.3). Il programma converge in poche iterazioni alla soluzione corretta. Il grafico mostra infatti che i potenziali in input e in output coincidono a meno di una costante: la loro differenza (linea tratteggiata) è una costante.

Questo test è servito a verificare la correttezza del metodo di inversione e soprattutto delle formule usate per calcolare il potenziale di Kohn - Sham (Par. 3.3.3). Il passo successivo consiste nello studiare la qualità dell'algoritmo al variare delle funzioni iniziali e dei parametri.

Un secondo grafico (Fig. 4.2) mostra l'inversione della densità di un sistema di 20 particelle, le quali occupano 4 orbitali di oscillatore armonico. In questo caso, come punto di partenza per le funzioni d'onda di tutte e quattro le particelle è stata scelta la funzione $\frac{\exp(-\nu r^2)}{\sqrt{\tilde{n}(r)}}$. L'inversione è stata condotta nell'intervallo $[0.1, 10]$ con passo di $0.1 fm$. Il coefficiente di penalità ha una certa influenza sul risultato finale; un buon valore è $\alpha = 0.3$. Rispetto al caso $\alpha = 0$, l'andamento del potenziale verso la coda è più regolare. Inoltre, l'avvallamento intorno a $0.5 fm$ risulta meno profondo e più vicino ai valori della differenza tra le due curve negli altri punti. Come regola di massima il coefficiente di penalità dev'essere compreso tra 0 e 1, con una preferenza, nella maggior parte delle prove effettuate, per valori piccoli (0.1-0.5).

Commentiamo l'espressione delle funzioni d'onda iniziali. Le funzioni riscalate sono definite come $f(r) = \frac{R(r)}{\sqrt{4\pi\tilde{n}(r)}}$. Per l'oscillatore armonico, la funzione radiale Eq. 1.1.17 ha andamento esponenziale $R(r) \sim \exp(-\nu r^2)$. Pertanto una stima di massima della forma che dovrebbe caratterizzare le soluzioni del problema in esame è quella inserita come punto di partenza dell'algoritmo.

Gli esiti sono buoni, almeno a un esame qualitativo. Fatta eccezione per i primi e gli ultimi punti (all'incirca $0.5 fm$ all'inizio e alla fine dell'intervallo) ¹, la differenza tra il potenziale usato per generare la densità e il potenziale calcolato è costante entro un margine di alcuni *MeV*.

In conclusione, i test effettuati sul problema dell'oscillatore armonico sembrano indicare che il metodo CV dia risultati validi. È però utile, ai fini di una convergenza rapida dell'algoritmo, che le funzioni utilizzate come punto di partenza siano abbastanza simili alle autofunzioni del problema, o almeno che rispecchino le caratteristiche di massima che ci si attende da queste ultime.

4.2 ²⁰⁸Pb

Il piombo 208 è un nucleo doppiamente magico composto da 82 protoni e 126 neutroni. Di esso è disponibile, oltre alla densità protonica [13], anche la densità di neutroni [15].

4.2.1 Potenziale da densità neutronica

Zenihiro *et al.* [15] hanno effettuato misure di scattering protonico, grazie alle quali è stato possibile sondare la densità di neutroni del ²⁰⁸Pb. La disponibilità della seconda è interessante, in quanto essa rispecchia il potenziale nucleare soltanto, senza contributi dell'interazione coulombiana a complicare il quadro.

È bene però mettere in luce due aspetti. Il primo è che la densità neutronica è affetta da un errore molto più elevato rispetto alla densità di protoni [15]. Il secondo è che, riprendendo il Par. 1.2.3, la densità neutronica non rispecchia direttamente i (pochi) dati sperimentali disponibili, ma è un'estrapolazione, in cui le misure sono utilizzate per fissare i coefficienti di una parametrizzazione *sum-of-Gaussians* (12nSOG). Tale scelta è realistica nella regione interna del nucleo, ma fisicamente errata verso la coda della distribuzione di densità. Va quindi tenuto presente che il potenziale ricavato dalla densità sperimentale neutronica potrà essere considerato attendibile in un intervallo limitato.

¹In molte delle nostre prove i primi 3 o 4 punti del potenziale, corrispondenti ad r compreso tra $0 - 0.1 fm$ e $0.4 - 0.5 fm$, sono completamente sbagliati. Si tratta di un qualche problema in cui incorre il nostro programma quando r è vicino all'origine. Poiché comunque distanze tanto piccole non sono di interesse fisico, optiamo, quando l'errore si presenta, per scartare direttamente quei punti. Può essere interessante far riferimento all'Appendice A di [4] per alcune osservazioni su un problema simile.

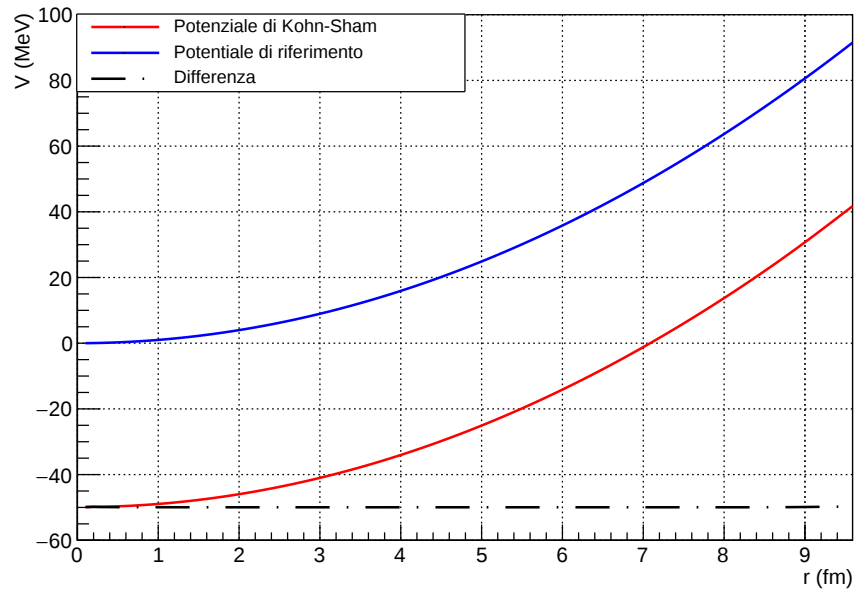


Figura 4.1: Test di inversione della densità di un sistema di 10 orbitali occupati (92 particelle) di oscillatore armonico.

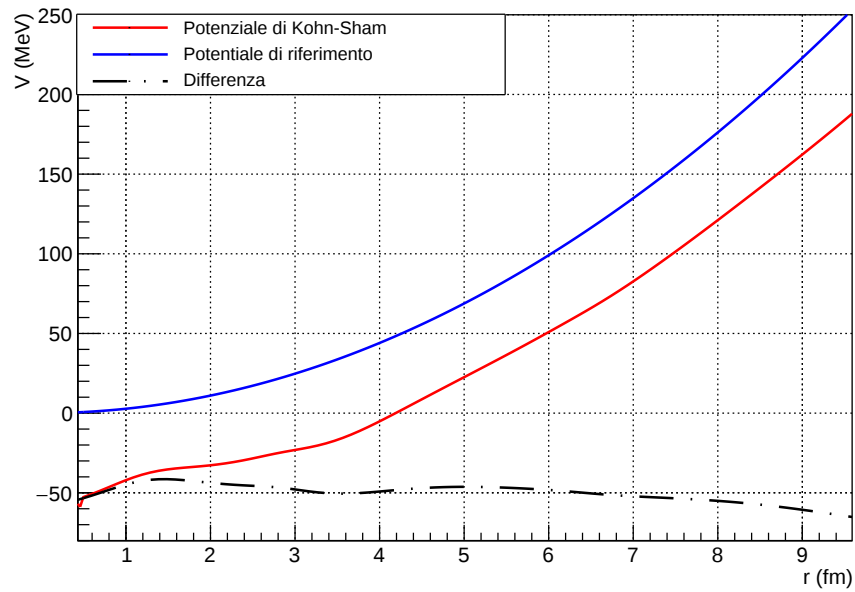


Figura 4.2: Test di inversione di un sistema con 4 orbitali di oscillatore armonico occupati (20 particelle).

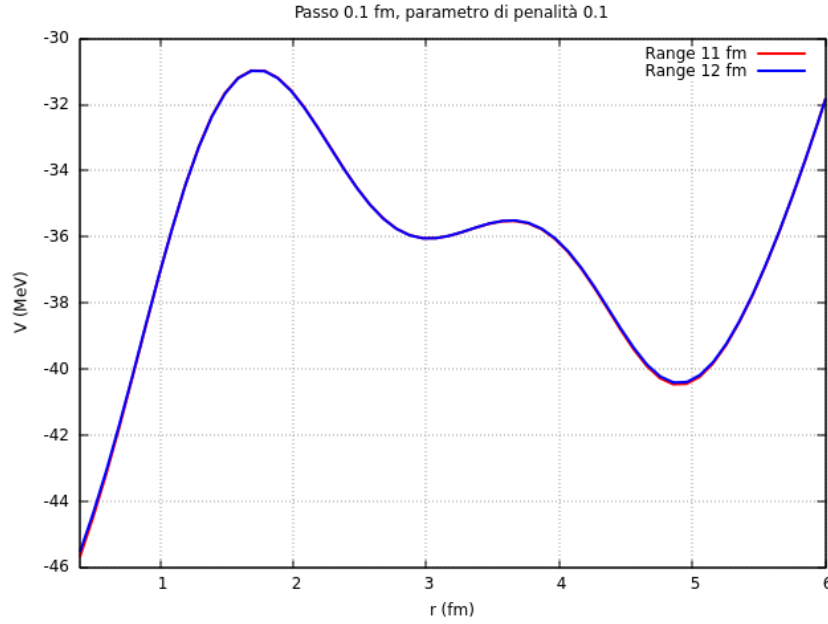


Figura 4.3: Andamento del potenziale per due diversi valori dell'estremo superiore dell'intervallo di inversione.

Considerazioni preliminari

Riportiamo le osservazioni ricavate da una serie di test condotti con il metodo CV, riguardanti il potenziale di Kohn - Sham del ^{208}Pb , estratto dalla densità di neutroni parametrizzata con una somma di gaussiane, al variare dell'ampiezza dell'intervallo di inversione, del passo della griglia e del parametro di penalità.

Abbiamo utilizzato come stima iniziale delle variabili $f_j(r)$ le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico (Par. 1.1.3). Infatti, abbiamo già avuto modo di affermare che esse sono piuttosto simili alle autofunzioni del potenziale di Woods-Saxon; essendo quest'ultimo considerato una buona approssimazione del potenziale nucleare medio, ci si auspica che con la suddetta stima iniziale l'algoritmo converga a una soluzione del problema fisicamente ragionevole.

In effetti, in questo modo il programma trova sempre una soluzione nell'ordine di alcune decine di iterazioni. Occorre notare, però, che a volte, nei 2 o 3 punti più vicini all'origine, il potenziale assume valori poco sensati. Per questa ragione, nelle successive analisi non terremo conto dei primi 0.4-0.5 fm.

Per quanto riguarda l'altro estremo dell'intervallo, abbiamo già osservato che la parametrizzazione SOG non è motivata sulla coda della distribuzione. Poiché il raggio del ^{208}Pb è pari a $R = 7.4$ fm e l'ultima gaussiana che compone la parametrizzazione della densità è centrata a 8.7 fm con semi-larghezza ≈ 0.7 fm [15], è ragionevole che i risultati dell'inversione vadano considerati attendibili fino a distanze di 9 - 9.5 fm.

Estremo dell'intervallo

Un test che mira a verificare la coerenza interna dell'algoritmo è quello di modificare l'estremo superiore dell'intervallo, mantenendo gli altri parametri invariati. Ci si attende che, se il codice è corretto, i potenziali ottenuti coincidano in ogni punto. Così accade (Fig. 4.3), a patto che l'estremo superiore superi un certo "valore critico": si è visto, infatti, che se esso è minore di 10.5 fm l'algoritmo fatica a convergere e il potenziale risultante presenta dei picchi molto pronunciati. Se ne deduce che è consigliabile invertire la densità su un ampio intervallo, per esempio 11 o 12 fm, e poi eventualmente restringere l'analisi a un suo sottoinsieme.

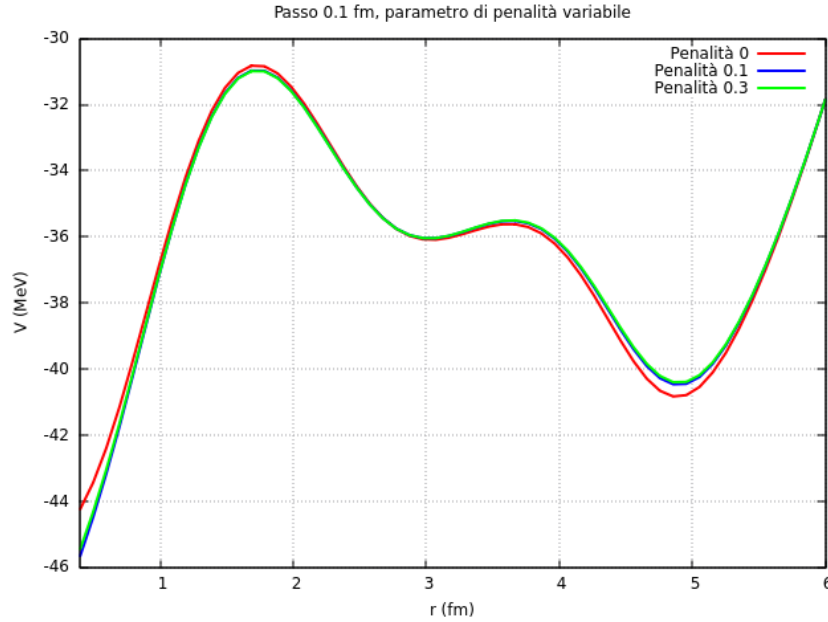


Figura 4.4: Potenziali ricavati con una griglia di passo 0.1 fm con parametro di penalità variabile.

Parametro di penalità

Il test successivo è consistito nel variare il parametro di penalità. Le Fig. 4.4 e 4.5, su un intervallo di estremo 11 fm e passo 0.1 fm e 0.05 fm rispettivamente, mostrano che le differenze sono piuttosto ridotte. C'è una certa discrepanza per $r < 1$ fm, ma il potenziale per valori così piccoli di r non è di particolare interesse. A distanze maggiori, poi, le curve si sovrappongono bene ed infittendo la griglia, anzi, le differenze spariscono quasi del tutto. In sostanza, in nessuna delle nostre prove è emerso che una scelta relativa al parametro di penalità fosse nettamente migliore delle altre.

Passo della griglia

Sono interessanti i grafici che riguardano l'impatto del valore del passo del reticolo sul potenziale. Abbiamo effettuato l'inversione della densità con step di 0.1, 0.05 e 0.025 fm.

La Fig. 4.6 evidenzia che, mentre per $r > 5$ fm si ha una sostanziale convergenza delle tre curve, esse si distinguono per la profondità dell'avvallamento a circa 4.5 fm; più stretto è il passo, maggiormente pronunciate sono le oscillazioni del potenziale.

Non è immediato stabilire quale sia il valore ottimale. A differenza che nei test condotti sull'oscillatore armonico, qui il potenziale esatto non è conosciuto. Si pone dunque la questione di stabilire un criterio con il quale valutare la qualità dei risultati dell'inversione.

Suggeriamo una possibile misura d'errore: idealmente, un sistema di particelle soggette al potenziale di Kohn - Sham trovato con il metodo CV dovrebbe essere caratterizzato da una densità di stato fondamentale coincidente con la densità fornita in ingresso allo stesso metodo CV. Si potrebbe perciò risolvere in via numerica l'equazione di Schrödinger per il potenziale v_{KS} , calcolare la densità dello stato fondamentale e mettere a confronto quest'ultima con la densità target $\tilde{n}(r)$. La discrepanza tra le due funzioni, inevitabilmente indotta dagli errori numerici che si accumulano nel corso del procedimento, può essere utilizzata per stimare in maniera quantitativa la qualità dei risultati.

Riportiamo il grafico (Fig. 4.7) che mostra, per un valore nullo del parametro di penalità,

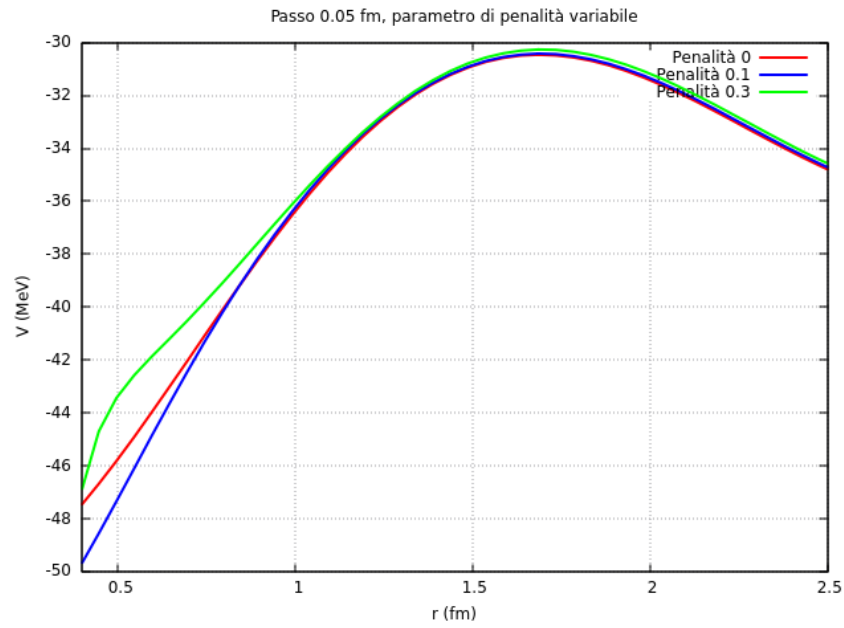


Figura 4.5: Potenziali ricavati con una griglia di passo 0.05 fm con parametro di penalità variabile.

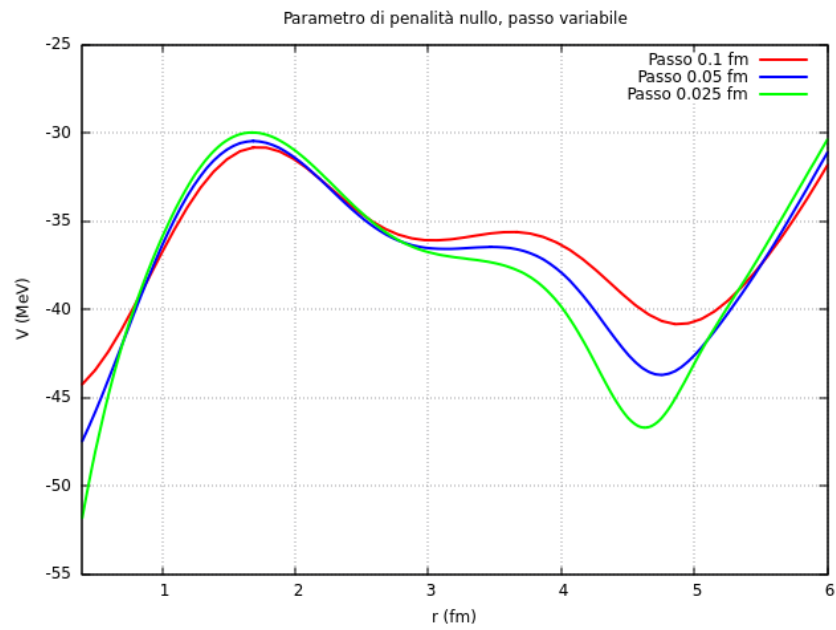


Figura 4.6: Confronto dei potenziali ottenuti al variare del passo della griglia in assenza di termine di penalità.

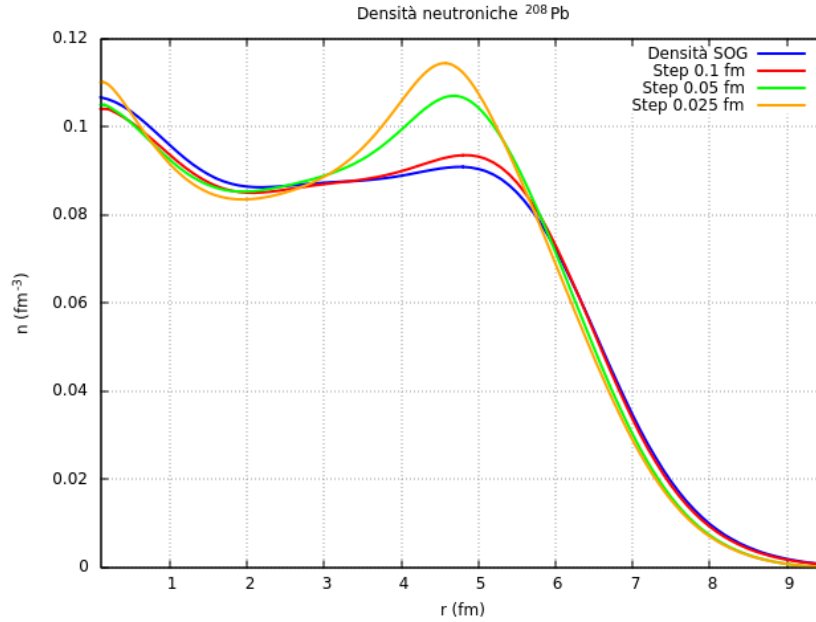


Figura 4.7: Densità di stato fondamentale corrispondenti al potenziale di Kohn-Sham per diversi valori del passo della griglia e parametro di penalità nullo, confrontate con la densità di riferimento (SOG).

le densità calcolate per uno step di rispettivamente 0.1, 0.05 e 0.025 fm, comparate con la densità SOG di riferimento.

Già a un primo sguardo è evidente che le densità calcolate presentano un picco a circa 4.5 fm più pronunciato rispetto a quello della densità target. Inoltre, più è piccolo il passo del reticolo, maggiore è il massimo della densità. Quest'ultimo fatto non sorprende, poiché a una buca di potenziale più profonda (Fig. 4.6) deve corrispondere un valore più grande della densità (Par. 2.2.4). Verso la coda della distribuzione, da circa 6 fm in poi, la densità SOG è sistematicamente maggiore delle densità calcolate. Anche ciò è comprensibile, in quanto, essendo tutte le densità normalizzate ($\int dr 4\pi r^2 n(r) = N$), una funzione non può essere maggiore dell'altra sull'intero dominio.

I risultati migliori sono quelli ottenuti per un passo di 0.1 fm. Semplicemente infittire la griglia, quindi, non migliora la qualità degli esiti. Questo fatto può essere giustificato in base a una considerazione generale. Simulazioni numeriche svolte con una risoluzione troppo piccola rispetto alle dimensioni tipiche di un dato problema non ne catturano correttamente la fisica. Per quel che riguarda la fisica del nucleo, se si considera che il raggio del protone è di circa 0.9 fm [14] e le distanze tipiche sono dell'ordine del fermi, si può comprendere che già un passo di 0.1 fm va ritenuto piuttosto piccolo. Per quanto l'algoritmo converga anche per step più ridotti, i risultati che ne conseguono sono progressivamente meno validi.

In definitiva, concludiamo che il passo ottimale per il metodo CV è nell'intorno di 0.1 fm.

La Fig. 4.8 rappresenta la discrepanza relativa tra la densità corrispondente al potenziale di Kohn-Sham, ottenuto con un passo di 0.1 fm senza parametro di penalità, e la densità SOG del piombo-208, utilizzata come input per il metodo di inversione. Il risultato è incoraggiante. La differenza relativa si mantiene compresa entro $\pm 5\%$ nell'intervallo $[0, 7]$ fm. La causa principale di tale discrepanza va attribuita agli errori numerici che si sono accumulati nei diversi passaggi. Inoltre, non si possono escludere piccoli difetti nella scrittura del codice.

Lo scarto relativo continua a crescere per valori più grandi di r . Ciò non desta tuttavia preoccupazione, in quanto le differenze assolute si mantengono comunque molto ridotte (nell'ordine di 10^{-4} fm^{-3} o inferiori).

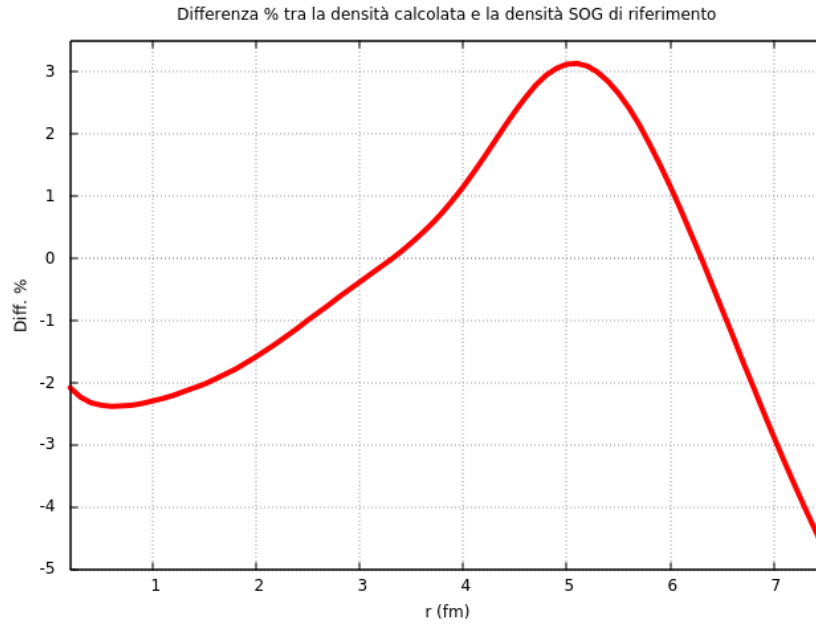


Figura 4.8: Differenza percentuale tra la densità corrispondente a un potenziale di Kohn-Sham, ottenuto con uno step di 0.1 fm e parametro di penalità nullo, e la densità SOG neutronica del piombo-208.

4.2.2 Potenziale da densità protonica

De Vries *et al.* [13] forniscono la parametrizzazione SOG della densità di carica protonica relativa al piombo-208. Il metodo CV richiede in ingresso la densità di probabilità, la quale è data dalla formula (Par. 1.2.4)

$$n(r) = \sum_i \frac{\gamma^3 A_i}{q_e \beta r} \left\{ \left(\frac{r - R_i}{\beta^2} + \frac{R_i}{\gamma^2} \right) e^{-\left(\frac{r - R_i}{\beta} \right)^2} + \left(\frac{r + R_i}{\beta^2} - \frac{R_i}{\gamma^2} \right) e^{-\left(\frac{r + R_i}{\beta} \right)^2} \right\} \quad (4.2.1)$$

Per la definizione dei coefficienti si veda Eq. 1.2.13 e il paragrafo che la precede.

Abbiamo effettuato l'inversione con un passo della griglia pari a 0.1 fm e con parametro di penalità nullo. Si era visto nel paragrafo precedente che questi erano i parametri ottimali per applicare l'algoritmo alla densità neutronica del piombo e, in effetti, sono risultati una scelta valida anche per l'inversione della densità neutronica.

Riportiamo i grafici relativi al potenziale di Kohn-Sham, insieme al potenziale di Woods-Saxon, (Fig. 4.9) e la densità corrispondente allo stesso potenziale di Kohn-Sham, comparata con la densità SOG di protoni utilizzata come input (Fig. 4.10).

Per quanto riguarda il potenziale, rimangono valide le osservazioni già svolte. L'andamento asintotico è errato dal punto di vista fisico (il potenziale trovato è infatti illimitato); ciò è un artefatto, conseguenza di parametrizzare la densità, in modo in un certo senso arbitrario, mediante una somma di gaussiane. Inoltre, il potenziale presenta nella regione centrale delle oscillazioni di ampiezza decisamente più contenuta (< 5 MeV) di quelle che caratterizzano il potenziale neutronico. Nel complesso si può affermare che il potenziale efficace ricavato dalla densità protonica ha una maggiore somiglianza qualitativa con il Woods-Saxon, per via dell'esistenza di un intervallo in cui è quasi uniforme, seguito da un andamento del tipo di una funzione di Fermi. Il comportamento completamente differente della coda rende complicata la possibilità di effettuare confronti quantitativi.

Passando a commentare il grafico delle densità, si nota che l'accordo tra la densità ottenuta dal potenziale di Kohn-Sham e la densità di riferimento è molto buono. La discrepanza relativa (Fig. 4.11) rimane contenuta entro ± 5 % fino a circa 8.5 fm. È anzi contenuta entro il 3% fino

a 7.5 fm. Al crescere di r , tende poi ad aumentare; come già detto, però, la differenza assoluta rimane comunque piccola.

In definitiva, anche in questo il metodo CV si è mostrato in grado di estrarre il potenziale con un buon grado di accuratezza.

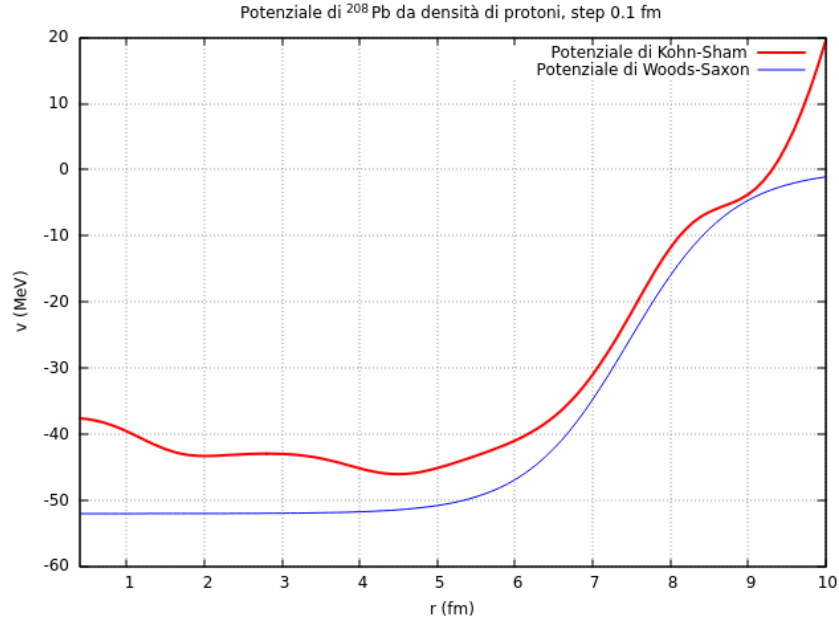


Figura 4.9: Potenziale del ^{208}Pb , ricavato con il metodo CV con passo 0.1 fm dalla densità SOG di protoni, confrontato con il potenziale di Woods-Saxon.

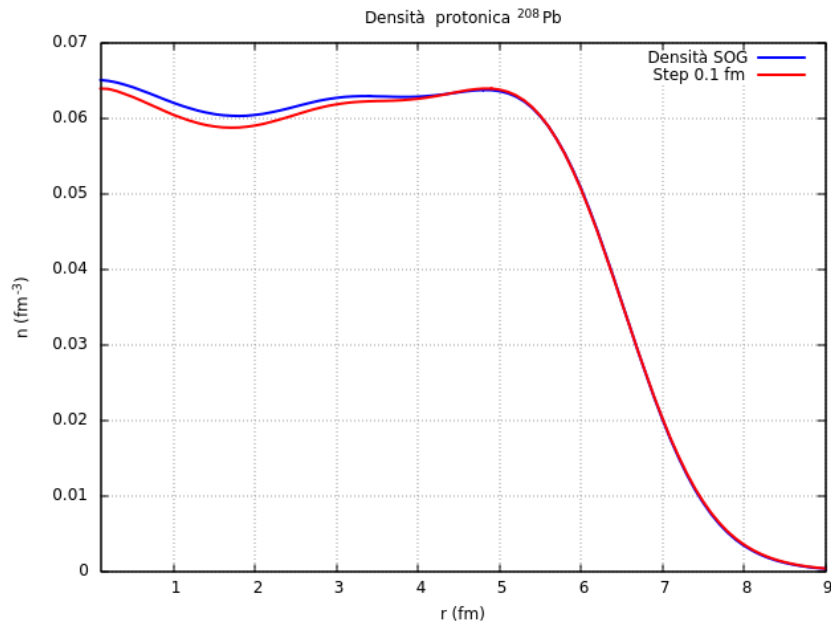


Figura 4.10: Confronto tra la densità SOG di protoni e la densità ottenuta dal potenziale di Kohn-Sham ricavato con un passo di 0.1 fm senza termine di penalità.

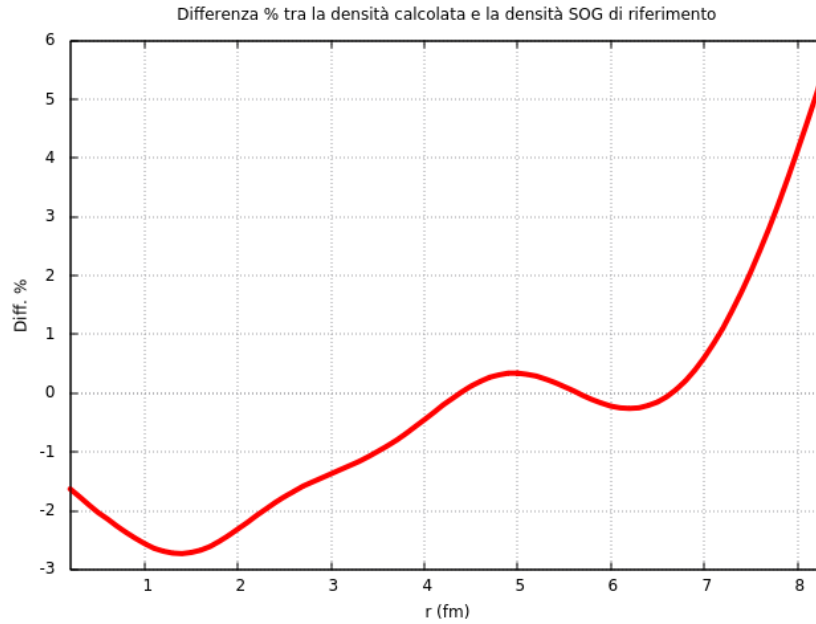


Figura 4.11: Differenza relativa tra la densità ricavata con il potenziale di Kohn-Sham e la densità SOG protonica del ^{208}Pb

4.3 ^{40}Ca

Il ^{40}Ca è un nucleo doppiamente magico composto da 20 nucleoni e 20 protoni. È stato scelto come oggetto di analisi in quanto si tratta di un nucleo di medie dimensioni. Ci consente perciò di testare la validità dell'algoritmo in una regione di massa differente da quella del piombo.

De Vries *et al.* [13] forniscono i dati relativi alla parametrizzazione come somma di gaussiane della densità di carica. Attraverso una deconvoluzione si può ricavare la densità di protoni (Eq. 1.2.16).

Abbiamo effettuato l'inversione con un passo della griglia pari a 0.1 fm e con parametro di penalità nullo. Riportiamo anche in questo caso i grafici relativi al potenziale di Kohn-Sham, insieme al potenziale di Woods-Saxon, (Fig. 4.12) e la densità corrispondente allo stesso potenziale di Kohn-Sham, comparata con la densità SOG di protoni utilizzata come input (Fig. 4.13).

Il raggio di ^{40}Ca è pari a circa 4.3 fm. Le gaussiane di cui è composta la parametrizzazione sono centrate in punti appartenenti all'intervallo [0.4,8.1] fm; la densità SOG si estende perciò ben oltre il raggio del nucleo.

Il potenziale è raffigurato nell'intervallo [0.5,8] fm. Se nella regione centrale l'andamento non è dissimile da quello del ^{208}Pb (relativo alla densità di protoni), nella coda, tra 6 e 8 fm, si osserva l'alternanza di massimi e minimi locali. La causa di queste oscillazioni è ancora una volta da attribuire alla parametrizzazione SOG. I contributi delle diverse gaussiane sono maggiormente disaccoppiati nel calcio piuttosto che nel piombo.

Per quanto riguarda la relazione tra la densità calcolata e la densità target, il grafico di Fig. 4.14 mostra una discrepanza maggiore rispetto ai casi prima studiati. Infatti, da circa 4 fm in poi la differenza relativa, che fino a quel punto è piuttosto contenuta (3%), cresce fino ad oltre l'8%. Va tenuto senza dubbio presente che il raggio del nucleo di calcio (4.3 fm) è molto minore di quello del piombo (7.4 fm), ragion per cui i risultati dell'inversione vanno ritenuti significativi su un intervallo più piccolo nel primo nucleo che nel secondo. Ciò nonostante, rimane vero che l'algoritmo dà esiti meno soddisfacenti quando applicato al ^{40}Ca . La minore accuratezza rispetto al caso del ^{208}Pb trova riscontro in due lavori di tesi (Ref. [17] e [35]), in cui l'inversione della densità è effettuata con il metodo CV e con il metodo vLB (Par. 2.2.4) rispettivamente. Una possibile giustificazione di questo comportamento sta nel fatto che una descrizione in termini di

campo medio è in genere maggiormente valida nei nuclei pesanti che in quelli medio-leggeri [1].

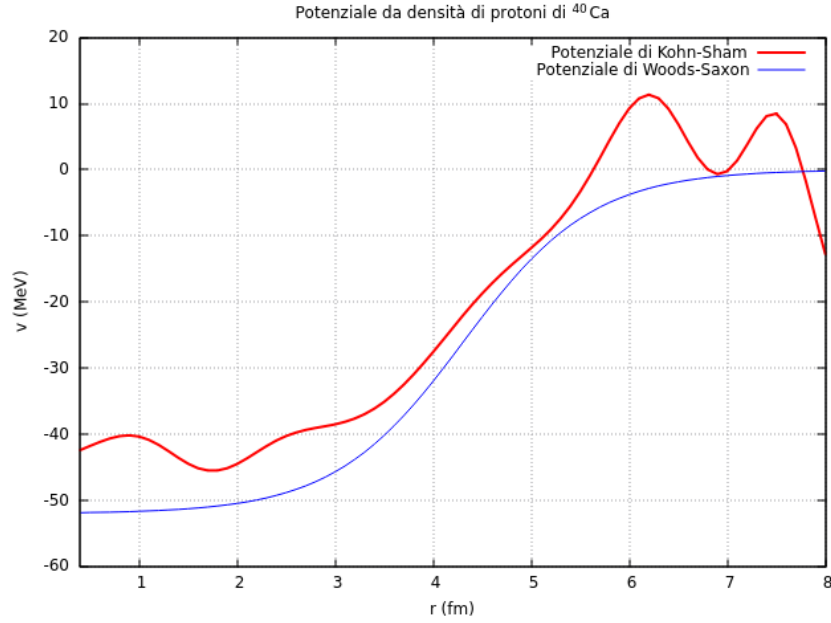


Figura 4.12: Potenziale del ^{40}Ca , ricavato con il metodo CV con passo 0.1 fm dalla densità SOG di protoni, confrontato con il potenziale di Woods-Saxon.

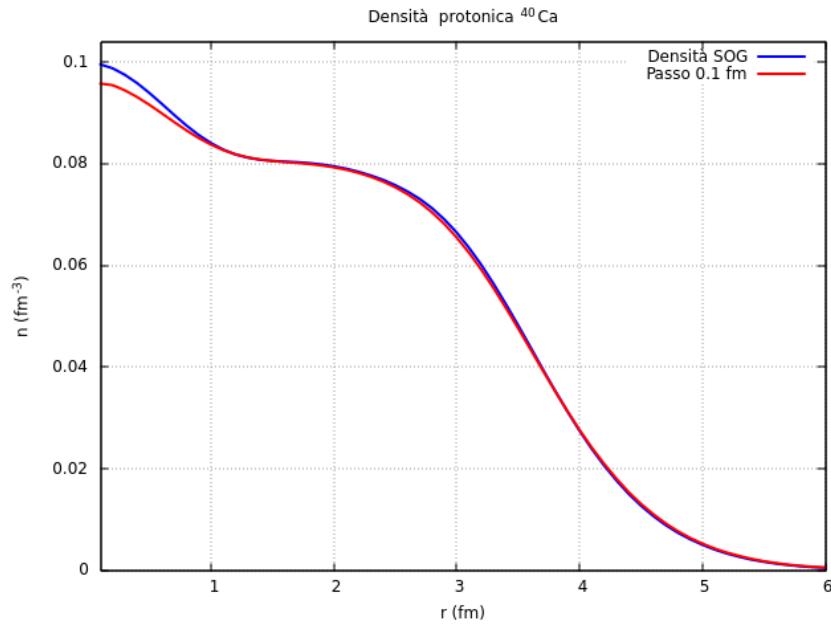


Figura 4.13: Confronto tra la densità SOG di protoni e la densità ottenuta dal potenziale di Kohn-Sham del ^{40}Ca ricavato con un passo di 0.1 fm senza termine di penalità.

4.4 Confronto con il metodo vLB

Dopo aver esposto i risultati del metodo CV, è interessante compararli con quelli ricavati in un recente lavoro di tesi con il metodo vLB (Par. 2.2.4, Ref. [34] e [35]). Le Fig. 4.15, 4.16 e 4.17 riportano i potenziali CV, vLB e Woods-Saxon rispettivamente per il piombo (da densità di neutroni e di protoni) e per il calcio.

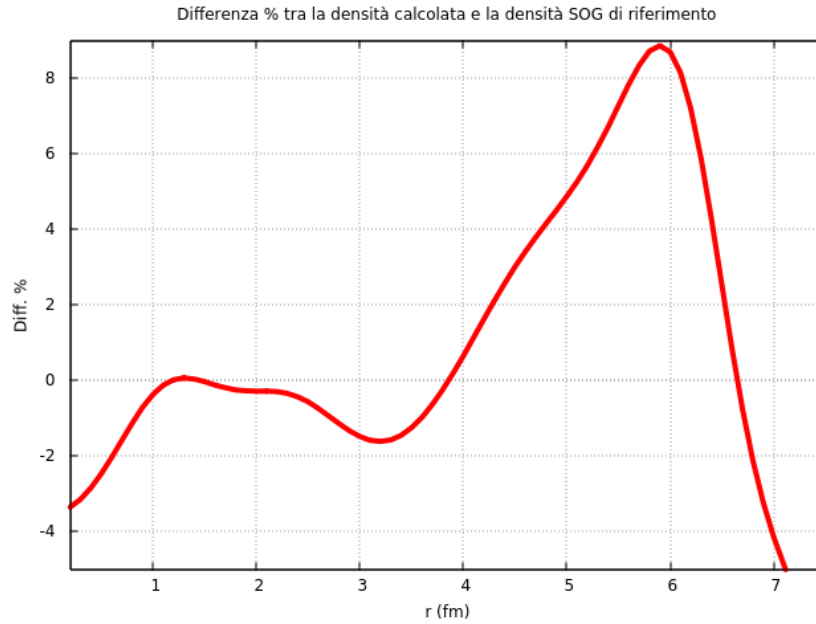


Figura 4.14: Differenza relativa tra la densità SOG di protoni del ^{40}Ca e la densità ottenuta dal potenziale di Kohn-Sham.

Anzitutto, è incoraggiante osservare che, nella regione centrale, i potenziali prodotti con i due metodi hanno forma simile. Questa concordanza suggerisce, a livello qualitativo, che i risultati dell'inversione siano corretti. Verso la coda gli andamenti delle curve sono, al contrario, molto diversi. Tuttavia, abbiamo già avuto modo di commentare che il comportamento a grandi r del potenziale ricavato con il metodo CV, fisicamente errato, è conseguenza della parametrizzazione (come somma di gaussiane) delle densità sperimentali. Il metodo vLB non presenta questo problema: il potenziale calcolato con esso tende asintoticamente a zero in modo analogo al potenziale di Woods-Saxon. Più in generale, il metodo vLB mostra una forte dipendenza dalla stima iniziale della forma della potenziale (Par. 2.2.4). Gli esiti migliori si ottengono con un potenziale iniziale dato dalla somma del Woods-Saxon, di un termine di spin-orbita e di un termine coulombiano [35]. E in effetti si nota che i potenziali vLB tendono ad assecondare maggiormente il Woods-Saxon, mostrato nelle figure come punto di riferimento, rispetto a quanto non facciano i potenziali ottenuti con il metodo CV. Il metodo CV non necessita di una stima iniziale del potenziale. Dipende esclusivamente dalla densità fornita in ingresso.

Si è parlato della maggiore generalità e robustezza del metodo CV rispetto al metodo vLB. Aggiungiamo che il metodo CV converge qualunque siano le funzioni d'onda iniziali (Cap. 3). Da queste dipende però il numero di iterazioni necessario ad arrivare al risultato; nelle nostre prove si è visto che una buona scelta è quella costituita dalle funzioni d'onda dell'oscillatore armonico, la quale fa sì che la convergenza sia raggiunta rapidamente. Meno efficiente è il metodo vLB, soprattutto quando applicato a un nucleo pesante come il piombo. Infatti, ad ogni iterazione l'algoritmo deve risolvere una serie di equazioni differenziali agli autovalori.

Nel complesso, possiamo affermare che il metodo CV è da preferirsi al metodo vLB. Quest'ultimo però fornisce informazioni utili sull'andamento della coda del potenziale, le quali potrebbero essere usate per correggere i risultati del metodo CV per grandi r .

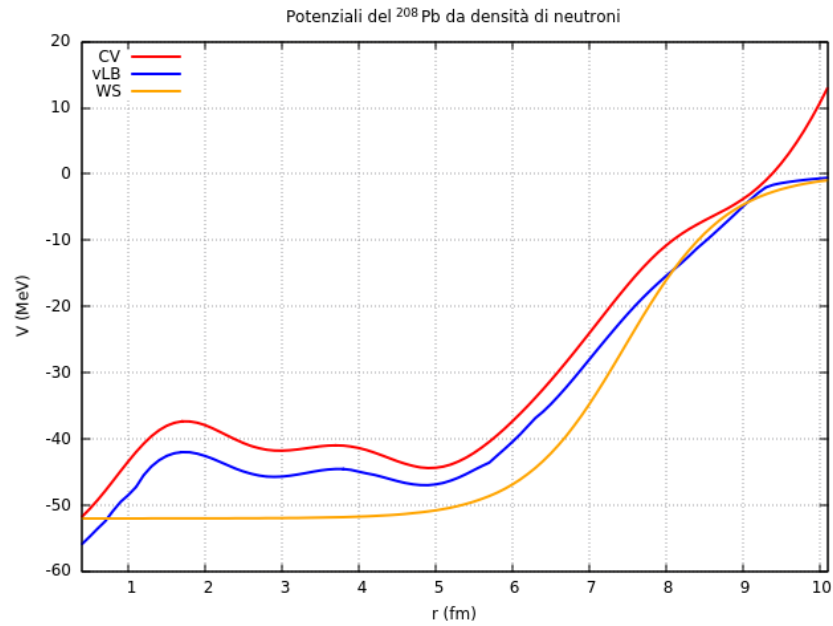


Figura 4.15: Confronto tra il potenziale ottenuto con il metodo *constraint-variational* (CV), quello ottenuto con il metodo di van Leeuwen e Baerends (vLB) e il potenziale di Woods-Saxon (WS), ottenuti dalla densità SOG neutronica del ^{208}Pb .

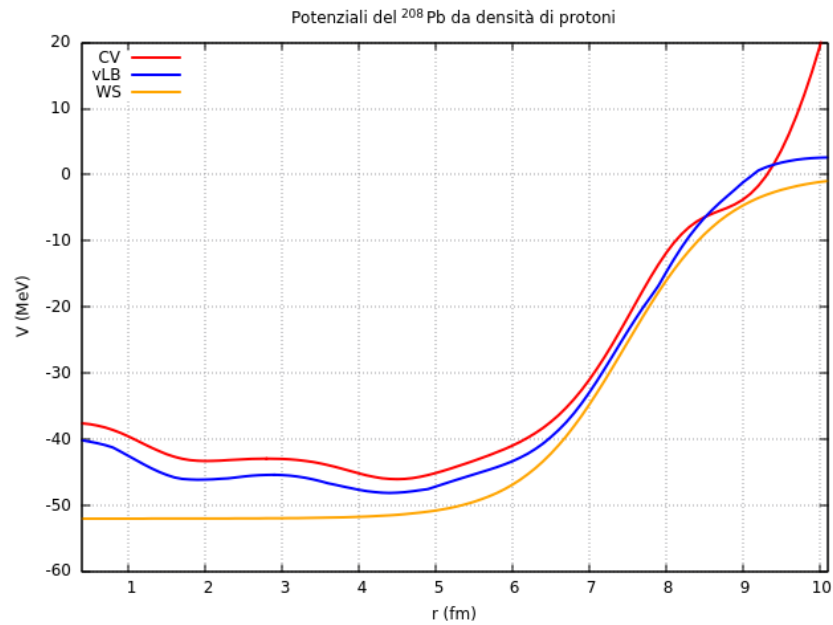


Figura 4.16: Confronto tra il potenziale ottenuto con il metodo *constraint-variational* (CV), quello ottenuto con il metodo di van Leeuwen e Baerends (vLB) e il potenziale di Woods-Saxon (WS), ottenuti dalla densità SOG di protoni del ^{208}Pb .

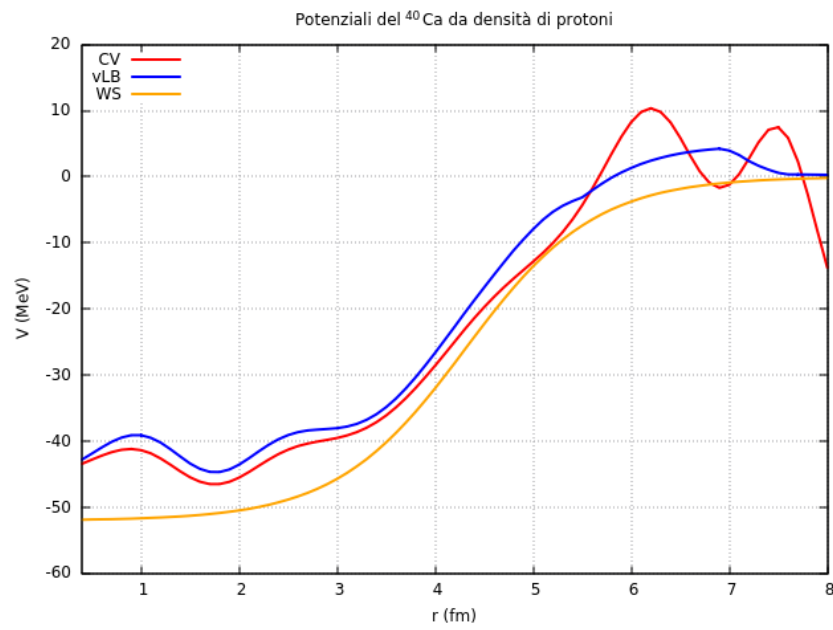


Figura 4.17: Confronto tra il potenziale ottenuto con il metodo *constraint-variational* (CV), quello ottenuto con il metodo di van Leeuwen e Baerends (vLB) e il potenziale di Woods-Saxon (WS), ottenuti dalla densità SOG di protoni del ^{40}Ca .

Conclusioni

In questo lavoro, ci siamo posti l'obiettivo di risolvere il problema inverso della DFT nei nuclei magici. Il nostro scopo è stato cioè quello di determinare il potenziale nucleare efficace dalla conoscenza della densità nello stato fondamentale.

Nel Cap. 2 è stato spiegato come la teoria del funzionale della densità (DFT) implichi che alla densità di stato fondamentale corrisponda in modo biunivoco il potenziale efficace di particella singola, detto anche potenziale di Kohn-Sham. Abbiamo poi esposto la formulazione variazionale del problema inverso della DFT, sulla quale si basa un metodo di soluzione, detto *constrained-variational* (CV), in cui il potenziale efficace ha il ruolo di moltiplicatore di Lagrange in un problema di ottimizzazione vincolata di un funzionale (l'energia). Il metodo CV, piuttosto complesso nella sua forma generale, è stato in seguito specializzato per l'applicazione a sistemi dotati di simmetria sferica.

Nel Cap. 3 è stata discussa in dettaglio l'implementazione del metodo CV in un programma che prende in ingresso una densità e calcola numericamente il potenziale di un nucleo magico o doppiamente magico. L'algoritmo è stato testato sul ^{208}Pb e sul ^{40}Ca , esempi rispettivamente di nuclei pesanti e di medie dimensioni. Il piombo è interessante anche perché è uno dei pochi casi in cui sono disponibili le densità sia di protoni che di neutroni. Sono state utilizzate densità sperimentali parametrizzate SOG (*sum-of-Gaussians*). I risultati sono riportati nel Cap. 4, dove sono inoltre confrontati con quelli ottenuti con il metodo di inversione di van Leeuwen e Baerends (vLB).

Come criterio per valutare l'accuratezza dei risultati prodotti dall'algoritmo, in casi in cui il potenziale esatto è sconosciuto, si è considerata la discrepanza tra la densità utilizzata come dato in ingresso e la densità che si ottiene risolvendo l'equazione di Schrödinger per il potenziale di Kohn-Sham. Gli esiti sono soddisfacenti. La densità target è ben riprodotta in tutto l'intervallo sul quale viene effettuata l'inversione. La discrepanza è piuttosto piccola sia nella regione centrale, specialmente per quel che riguarda il ^{208}Pb , nel quale caso è contenuta entro il 5%, sia verso la coda, dove è dell'ordine di $10^{-5} - 10^{-4} \text{ fm}^{-3}$. Per il calcio l'errore è leggermente più elevato; va però tenuto presente che in genere i metodi di campo medio, ai quali il problema inverso della DFT è per certi versi affine, funzionano peggio quando applicati a nuclei medio-leggeri rispetto a nuclei pesanti come il piombo. Si può in definitiva affermare che è stata verificata la correttezza del metodo CV. Va inoltre sottolineato che il programma che lo implementa mostra una buona efficienza e robustezza. Converge, infatti, indipendentemente dal punto di partenza scelto; con una scelta attenta dei parametri, inoltre, la convergenza viene raggiunta in un numero contenuto di iterazioni.

Occorre però rilevare che, sebbene la correttezza matematica della procedura di inversione sia stata accertata, dal punto di vista fisico ci sono margini di miglioramento. La parametrizzazione delle densità sperimentali da noi considerate (mediante somme di gaussiane), infatti, conduce a potenziali dall'andamento asintotico irrealistico. Ciò è conseguenza dell'assunzione sulla forma analitica della densità, senz'altro pratica ma in parte arbitraria. Una possibilità per correggere la coda del potenziale potrebbe essere quella di combinare i risultati del metodo CV con quelli del metodo vLB. Quest'ultimo, per quanto meno generale e accurato dell'altro, fornisce dei potenziali ragionevoli nella regione in cui r è grande.

In questo lavoro l'algoritmo è stato testato sistematicamente su densità parametrizzate SOG.

Sarebbe interessante studiare il suo comportamento quando le densità in input sono di altro tipo, per esempio densità Hartree-Fock o provenienti da simulazioni Monte Carlo. Un altro possibile miglioramento sarebbe ideare un modo per stimare l'incertezza che caratterizza il potenziale di Kohn-Sham stesso; finora, infatti, l'accuratezza è stata studiata in maniera indiretta, facendo riferimento alla densità.

Infine, uno sviluppo di maggiore ampiezza sarebbe quello di estendere il metodo CV in modo da consentirne l'applicazione anche a sistemi non sferici. Ciò consentirebbe di studiare nuclei non magici, allargando così il suo ambito di utilizzo.

Appendice A

Calcolo delle variazioni e moltiplicatori di Lagrange

Derivata funzionale

Si consideri una funzione $\mathcal{L}$ dipendente dalla posizione $\mathbf{r}$, da una funzione scalare $\psi(\mathbf{r})$ e dal gradiente di quest'ultima ($\nabla\psi(\mathbf{r})$). Chiameremo $\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathbf{r}, \psi, \nabla\psi)$ funzione lagrangiana. Introduciamo il *funzionale* azione $S[\psi]$, definito su un opportuno spazio di funzioni, per es. $\mathcal{C}^2(\mathcal{D})$ con $\mathcal{D} \subseteq \mathcal{R}^n$, dato dall'integrale esteso alle variabili spaziali della lagrangiana:

$$S[\psi(\mathbf{r})] = \int_{\mathcal{D}} \mathcal{L}(\mathbf{r}, \psi(\mathbf{r}), \nabla\psi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.1})$$

Effettuiamo una variazione $\psi \rightarrow \psi + \delta\psi$, dove $\delta\psi$ è infinitesima e si annulla ai bordi del dominio di integrazione: $\delta\psi(\mathbf{r})|_{\partial\mathcal{D}} = 0$.

La parte lineare rispetto a $\delta\psi$ dell'incremento di S, $\Delta S = S[\psi + \delta\psi] - S[\psi]$, viene chiamata variazione di S e si indica con δS . Per determinare l'espressione di δS , utilizziamo la definizione stessa dell'azione, mantenendo poi nei calcoli successivi soltanto i termini del primo ordine in $\delta\psi$:

$$\delta S = \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r} [\mathcal{L}(\mathbf{r}, \psi + \delta\psi, \nabla\psi + \nabla\delta\psi) - \mathcal{L}(\mathbf{r}, \psi, \nabla\psi)] \simeq \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r} \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi} \delta\psi + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \delta(\nabla\psi) \right] \quad (\text{A.0.2})$$

Effettuiamo un'integrazione per parti sul secondo termine dell'integranda di Eq. A.0.2:

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \delta(\nabla\psi) = \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \right] \nabla(\delta\psi) = \nabla \cdot \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \delta\psi \right] - \delta\psi \nabla \cdot \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \right] \quad (\text{A.0.3})$$

Utilizziamo il teorema di Gauss per trasformare l'integrale sul volume $\mathcal{D}$ della divergenza presente in Eq. A.0.3 in un integrale di superficie esteso alla frontiera del dominio $\partial\mathcal{D}$:

$$\int_{\mathcal{D}} d\mathbf{r} \nabla \cdot \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \delta\psi \right] = \int_{\partial\mathcal{D}} \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \delta\psi \right] \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (\text{A.0.4})$$

Ma per ipotesi $\delta\psi(\mathbf{r})|_{\partial\mathcal{D}} = 0$, pertanto il termine di bordo si annulla e la variazione di S risulta essere:

$$\delta S = \int_{\mathcal{D}} \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla\psi)} \right) \right] \delta\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.5})$$

In analogia con l'espressione del differenziale di una ordinaria funzione di più variabili ($df = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$), si definisce formalmente il concetto di *derivata funzionale* $\frac{\delta S[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{r})}$ scrivendo la variazione di S nella seguente maniera:

$$\delta S = \int \frac{\delta S[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{r})} \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.6})$$

Nel passaggio da una funzione di numero finito di variabili a un funzionale, dipendente da un continuo di variabili (ossia la funzione $\psi(\mathbf{r})$), la sommatoria viene rimpiazzata da un integrale. Dal confronto tra la definizione appena enunciata e l'Eq. A.0.4 si deduce l'espressione della derivata funzionale per problemi del tipo di Eq. A.0.1:

$$\boxed{\frac{\delta S[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{r})} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\nabla \psi)} \right)} \quad (\text{A.0.7})$$

Equazioni di Eulero - Lagrange

La condizione che un funzionale sia stazionario equivale a richiedere che la sua variazione sia nulla per qualsiasi variazione infinitesima della funzione estremante che si annulli al bordo del dominio.

Con le notazioni usate in precedenza, ciò si traduce in:

$$\delta S[\psi_0] = 0 \quad \forall \delta \psi_0(\mathbf{r}) \in \mathcal{U} \quad (\text{A.0.8})$$

dove $\mathcal{U} = \{\phi(\mathbf{r}) : \phi(\mathbf{r})|_{\partial \mathcal{D}} = 0\}$ e ψ_0 è la funzione estremante.

La caratterizzazione globale di stazionarietà, ossia in termini di variazione di un integrale, fornita da tale principio variazionale ammette un'equivalente formulazione locale, cioè sotto forma di equazione differenziale per $\psi_0(\mathbf{r})$.

Si consideri infatti Eq. A.0.6: se $\delta S = 0$ per un'arbitraria funzione $\delta \psi$, allora il lemma fondamentale del calcolo delle variazioni implica $\frac{\delta S[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{r})} = 0$, cioè:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\nabla \psi)} \right) = 0 \quad (\text{A.0.9})$$

Quelle così dedotte vengono chiamate *equazioni di Eulero - Lagrange* e sono condizioni necessarie e sufficienti affinché un funzionale del tipo Eq. A.0.1 sia stazionario [39].

Dal punto di vista matematico, sono equazioni del secondo ordine implicite nell'incognita ψ .

È importante notare, inoltre, che due lagrangiane che differiscano per la divergenza di una funzione qualsiasi ($\mathcal{L}' = \mathcal{L} + \nabla \cdot \mathbf{F}(\psi, \mathbf{r})$) conducono alle medesime equazioni di Eulero - Lagrange. Infatti, per via del teorema di Gauss ($\int_V \nabla \cdot \mathbf{F} dV = \int_{\partial V} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}$), si ha che: $S'[\psi] = S[\psi] + \int_{\partial V} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}$. Il termine di bordo è costante rispetto alla variazione $\psi \rightarrow \psi + \delta \psi$, quindi $\delta S = \delta S'$ e le equazioni che seguono dal principio variazionale sono identiche.

Moltiplicatori di Lagrange

Presentiamo le idee essenziali del metodo dei moltiplicatori di Lagrange, rimandando ad altri testi (per es. Ref. [39] o [40]) per una discussione più estesa.

Consideriamo il problema di determinare gli estremi di una funzione $f(\mathbf{x})$ soggetti al vincolo espresso dall'equazione $g(\mathbf{x}) = 0$. Assumiamo che l'estremo sia assunto da f nel punto $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$.

Ipotizziamo, inoltre, che il vincolo possa essere parametrizzato come $\mathbf{x} = \mathbf{x}(s)$ tale che $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$. Allora, la condizione che f abbia un estremo in $\mathbf{x}_0$ è:

$$0 = \left. \frac{df}{ds} \right|_{s=0} = \left. \nabla f(\mathbf{x}_0) \cdot \mathbf{T} \right|_{s=0} \quad (\text{A.0.10})$$

dove $\mathbf{T}(s) = \dot{\mathbf{x}}(s)$ è il vettore tangente al vincolo $g(\mathbf{x}) = 0$. Geometricamente, ciò significa che $\mathbf{T}$ è perpendicolare a ∇f in $\mathbf{x}_0$.

Tuttavia, è anche vero che ∇g è ortogonale alle superfici $g(\mathbf{x}) = \text{cost}$ e in particolare a $g(\mathbf{x}) = 0$. Infatti, lungo tali superfici $0 = dg = \nabla g \cdot d\mathbf{x}$, da cui $\nabla g \perp d\mathbf{x}$.

Ma allora anche $\mathbf{T} = \frac{d\mathbf{x}}{ds}$ è ortogonale a ∇g , pertanto, nei punti che soddisfano $g = 0$, $\nabla g \parallel \nabla f$. Ciò implica che i due vettori devono essere proporzionali: $\nabla f = \lambda_0 \nabla g$ nel punto $\mathbf{x}_0$.

Introduciamo un nuovo parametro λ , detto moltiplicatore di Lagrange associato al vincolo g . Definiamo poi la funzione ausiliaria $h(\mathbf{x}, \lambda) = f(\mathbf{x}) - \lambda g(\mathbf{x})$, dove la dipendenza dal parametro λ è indicata esplicitamente.

Allora il problema originario (ottimizzazione vincolata) è stato ricondotto a quello dell'estremizzazione libera di h :

$$\nabla h(\mathbf{x}, \lambda) = 0 \quad (\text{A.0.11})$$

unito all'equazione:

$$g(\mathbf{x}) = 0 \quad (\text{A.0.12})$$

Il numero di equazioni coincide con quello di incognite, pertanto in generale il sistema ammette una soluzione $(\mathbf{x}_0, \lambda_0)$.

Affrontiamo ora il problema di determinare gli estremi vincolati di un funzionale. In particolare, consideriamo il funzionale azione, oggetto della discussione in un precedente paragrafo:

$$S[\psi(\mathbf{r})] = \int \mathcal{L}(\mathbf{r}, \psi(\mathbf{r}), \nabla \psi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.13})$$

Sia esso soggetto a un vincolo integrale della forma:

$$G[\psi(\mathbf{r})] = \int g(\mathbf{r}, \psi(\mathbf{r}), \nabla \psi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \text{cost} \quad (\text{A.0.14})$$

Si può dimostrare (Ref. [39]) che, in analogia con Eq. A.0.11, la soluzione del problema consiste nell'annullare la derivata (funzionale) del funzionale ausiliario $J[\psi; \lambda]$:

$$J[\psi(\mathbf{r}); \lambda] = S[\psi(\mathbf{r})] - \lambda G[\psi(\mathbf{r})] \quad (\text{A.0.15})$$

La lagrangiana associata a $J[\psi]$, $\mathcal{J} = \mathcal{L} - \lambda g$, soddisfa le equazioni di Eulero - Lagrange A.0.9.

Ipotizziamo ora di voler determinare gli estremi di S in presenza di un vincolo puntuale (o locale):

$$g(\psi(\mathbf{r}), \mathbf{r}) = \text{cost} \quad \forall \mathbf{r} \in \mathcal{D} \quad (\text{A.0.16})$$

Per poter far uso delle tecniche già discusse, occorre trasformare Eq. A.0.16 in un vincolo globale (Eq. A.0.14). Integrare l'equazione del vincolo, però, comporta una perdita di informazione, in quanto una condizione valida punto per punto viene ridotta a una sola equazione. Il procedimento corretto è moltiplicare $g(\mathbf{r})$ per una funzione arbitraria $\phi(\mathbf{r})$ e poi integrare. Allora: $J = S - \lambda \int \phi(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Definiamo una nuova funzione, al momento anch'essa arbitraria, $\lambda(\mathbf{r}) = \lambda \phi(\mathbf{r})$.

Si può dimostrare che:

$$\mathcal{J}(\mathbf{r}, \psi, \nabla \psi) = \mathcal{L}(\mathbf{r}, \psi, \nabla \psi) - \lambda(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}, \psi) \quad (\text{A.0.17})$$

soddisfa anch'essa le equazioni di Eulero - Lagrange. $\lambda(\mathbf{r})$ assume quindi il ruolo di moltiplicatore del problema. Il punto da tenere a mente è che λ è una *funzione*: ad ogni punto $\mathbf{r}$ del dominio è associato un moltiplicatore di Lagrange.

Appendice B

Calcoli dettagliati

In quest'appendice, si completa la discussione dell'implementazione del metodo CV, oggetto del Cap. 3, riportando lo svolgimento dettagliato di alcuni calcoli svolti nella realizzazione dell'algoritmo.

B.1 Funzionale obiettivo nelle variabili riscalate

B.1.1 Funzionale energia cinetica

Abbiamo introdotto le funzioni riscalate $f_j(r)$ attraverso la relazione:

$$u_j(r) = \sqrt{4\pi\tilde{n}(r)} r f_j(r) = \sqrt{4\pi} A(r) f_j(r) \quad (\text{B.1.1})$$

dove per comodità definiamo $A(r) = r\sqrt{\tilde{n}(r)}$.

Nell'espressione del funzionale obiettivo compaiono le derivate prime e seconde delle $u_j(r)$, che ora andremo a calcolare facendo uso di Eq. B.1.1:

$$\dot{u}(r) = \sqrt{4\pi} \left(\dot{A}(r) f(r) + A(r) \dot{f}(r) \right) \quad (\text{B.1.2})$$

$$\ddot{u}(r) = \sqrt{4\pi} \left(\ddot{A}(r) f(r) + 2\dot{A}(r) \dot{f}(r) + A(r) \ddot{f}(r) \right) \quad (\text{B.1.3})$$

Le derivate di $A(r)$ sono date da:

$$\dot{A}(r) = \sqrt{\tilde{n}(r)} + \frac{\tilde{n}'(r)}{2\sqrt{\tilde{n}(r)}} r \quad (\text{B.1.4})$$

$$\ddot{A}(r) = \frac{\tilde{n}'(r)}{\sqrt{\tilde{n}(r)}} + \frac{r}{2} \frac{\tilde{n}''(r)}{\sqrt{\tilde{n}(r)}} - \frac{r}{4} \frac{(\tilde{n}'(r))^2}{(\tilde{n}(r))^{3/2}} \quad (\text{B.1.5})$$

Il funzionale energia cinetica in funzione delle $u_j(r)$ è (Par. 3.2):

$$T[\{u_j\}] = \sum_j d_j \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int dr \left[u_j(r) u_j''(r) - \frac{l_j(l_j+1)}{r^2} u_j^2(r) \right] \quad (\text{B.1.6})$$

In funzione delle $f_j(r)$, si ha:

$$T[f_j] = -\frac{4\pi\hbar^2}{2m} \sum_j d_j \int dr \left[f_j^2(r) \left(A(r) \ddot{A}(r) - \frac{l_j(l_j+1)}{r^2} A^2(r) \right) + \frac{d}{dr} [A^2(r)] f_j(r) \dot{f}_j(r) + A^2(r) f_j(r) \ddot{f}_j(r) \right] \quad (\text{B.1.7})$$

Si è fatto uso dell'osservazione: $2A(r)\dot{A}(r) = \frac{d}{dr} [A^2(r)]$.
Per semplificare l'espressione dell'integranda, introduciamo le funzioni $C_0(r, j)$, $C_1(r)$ e $C_2(r)$:

$$\begin{aligned} C_2(r) &\stackrel{\text{def}}{=} A^2(r) = r^2 \tilde{n}(r) \\ C_1(r) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dr} C_2(r) = r^2 \tilde{n}'(r) + 2r \tilde{n}(r) \\ C_0(r, j) &\stackrel{\text{def}}{=} A(r) \ddot{A}(r) - \frac{l_j(l_j + 1)}{r^2} A^2(r) = -l_j(l_j + 1) \tilde{n}(r) + r \tilde{n}'(r) + \frac{r^2}{2} \tilde{n}''(r) - \frac{r^2}{4} \frac{[\tilde{n}'(r)]^2}{\tilde{n}(r)} \end{aligned} \quad (\text{B.1.8})$$

Pertanto:

$$T[\{f_j\}] = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \sum_j d_j \int dr \left[C_0(r, j) f_j^2(r) + C_1(r) f_j(r) \dot{f}_j(r) + C_2(r) f_j(r) \ddot{f}_j(r) \right] \quad (\text{B.1.9})$$

B.1.2 Funzionale obiettivo

Il funzionale obiettivo completo del problema è definito come la somma del funzionale energia cinetica e del funzionale penalità, introdotto in Eq. 3.2.16. Si ricava immediatamente l'espressione per $O[\{f_j\}]$:

$$O[\{f_j\}] = \sum_j d_j \int dr \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \left[C_0(r, j) f_j^2(r) + C_1(r) f_j(r) \dot{f}_j(r) + C_2(r) f_j(r) \ddot{f}_j(r) \right] - \alpha f_j(r) \ddot{f}_j(r) \right\} \quad (\text{B.1.10})$$

È così completata la derivazione della formula riportata nel Par. 3.2.5.

B.2 Derivate del funzionale obiettivo e dei vincoli

La libreria IPOPT richiede, per poter effettuare la minimizzazione vincolata di una funzione, la conoscenza delle derivate prime e seconde della funzione obiettivo e delle funzioni vincolo.

Più in particolare, occorre anzitutto fornire al programma la struttura dello jacobiano dei vincoli e dell'hessiana della funzione complessiva (obiettivo + vincoli) del problema, ossia indicare quali derivate non sono identicamente nulle. In secondo luogo, va specificata l'espressione analitica delle derivate stesse in funzione delle variabili del problema.

Come discusso nel Par. 3.3, le variabili del problema sono le funzioni $f_j(r)$, valutate nei diversi punti della griglia in cui è suddiviso l'intervallo di definizione del problema. In totale vi sono quindi $N_{\text{orbitals}} \times M_{\text{points}}$ variabili scalari dalle quali dipende il problema discretizzato. Utilizziamo la notazione f_i^j in riferimento al j -esimo orbitale (f_j) valutato nell' i -esimo punto della griglia.

Le derivate prime e seconde si ottengono come combinazioni lineari delle f_i^j . Per approssimare numericamente le $\dot{f}_j$ e le $\ddot{f}_j$ si è scelto di utilizzare il metodo delle differenze finite al quarto ordine (Par. 3.3.2). Riportiamo le formule per il metodo delle differenze centrali:

$$\dot{f}_i^j = \sum_{k=-2}^{+2} \frac{w_k}{h} f_{i+k}^j \quad \ddot{f}_i^j = \sum_{k=-2}^{+2} \frac{v_k}{h^2} f_{i+k}^j \quad (\text{B.2.1})$$

I coefficienti sono dati da:

$$w_{-2} = \frac{1}{12} \quad w_{-1} = -\frac{2}{3} \quad w_{+1} = \frac{2}{3} \quad w_{+2} = -\frac{1}{12} \quad (\text{B.2.2})$$

$$v_{-2} = -\frac{1}{12} \quad v_{-1} = \frac{4}{3} \quad v_0 = -\frac{5}{2} \quad v_{+1} = \frac{4}{3} \quad v_{+2} = -\frac{1}{12} \quad (\text{B.2.3})$$

Essi soddisfano le seguenti proprietà di parità: Sono soddisfatte le proprietà di simmetria:

$$w_{-k} = -w_k \quad v_{-k} = v_k \quad (\text{B.2.4})$$

L'integrale viene approssimato con una somma discreta mediante la formula di Simpson. Si fa riferimento al Par. 3.3.2.

Il funzionale obiettivo Eq. 3.2.22 è stato così trasformato, nel processo di discretizzazione, in una funzione scalare delle f_i^j .

B.2.1 Gradiente della funzione obiettivo

Calcoliamo la derivata di $O\left(\left\{f_i^j\right\}\right)$ rispetto alla generica variabile f_p^q .

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial f_p^q} = & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi\right) \sum_j d_j \sum_i 2C_0(i, j) f_i^j \delta^{jq} \delta_{ip} + \left[C_1(i) \delta^{jq} \delta_{ip} \dot{f}_i^j + C_1(i) f_i^j \left(\sum_k \frac{w_k}{h} \delta_{i+k,p} \right) \right] + \\ & \left[C_2(i) \delta^{jq} \delta_{ip} \ddot{f}_i^j + C_2(i) f_i^j \left(\sum_k \frac{v_k}{h^2} \delta_{i+k,p} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.2.5})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial f_p^q} = & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi\right) d_q \sum_i [2C_0(i, j) f_p^q] + \left[C_1(p) \dot{f}_p^q + \sum_{k=-2}^{+2} \left(C_1(p-k) f_{p-k}^q \right) \frac{w_k}{h} \right] + \\ & \left[C_2(p) \ddot{f}_p^q + \sum_{k=-2}^{+2} \left(C_2(p-k) f_{p-k}^q \right) \frac{v_k}{h^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.2.6})$$

Osserviamo che, ponendo $k' = -k$ e sfruttando $w_{-k} = -w_k$, si ha

$$\sum_{k=-2}^{+2} \left(C_1(p-k) f_{p-k}^q \right) \frac{w_k}{h} = \sum_{k'=-2}^{+2} \left(C_1(p+k') f_{p+k'}^q \right) \frac{w_{-k'}}{h} = - \left[\sum_{k'} C_1(p+k') f_{p+k'}^q \frac{w_{k'}}{h} \right] = -D_1 [C_1(p) f_p^q] \quad (\text{B.2.7})$$

Il simbolo D_1 sta indicare l'operazione di calcolo della derivata numerica della funzione su cui D_1 agisce. Se H è una qualsiasi funzione di una sola variabile, $H = H(x)$, e se la variabile x è stata discretizzata, allora la formula per le differenze finite dà il seguente risultato per la derivata prima di H nell' i -esimo punto:

$$D_1 H(i) = \sum_k \frac{w_k}{h} H(i+k) \quad (\text{B.2.8})$$

Nel nostro caso, $-2 \leq k \leq 2$.

Un procedimento analogo, con l'importante differenza che $v_{-k} = v_k$, porta a riscrivere la seconda sommatoria come:

$$\sum_k \left(C_2(p-k) f_{p-k}^q \right) \frac{v_k}{h^2} = D_2 [C_2(p) f_p^q] \quad (\text{B.2.9})$$

D_2 è definito analogamente a D_1 :

$$D_2 H(i) = \sum_k \frac{v_k}{h^2} H(i+k) \quad (\text{B.2.10})$$

Quindi la derivata del funzionale $T[\{f_j\}]$ rispetto a f_p^q è:

$$\frac{\partial T}{\partial f_p^q} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) d_q \left\{ 2C_0(p, q) f_p^q + \left[C_1(p) \dot{f}_p^q - D_1 [C_1(p) f_p^q] \right] + \left[C_2(p) \ddot{f}_p^q + D_2 [C_2(p) f_p^q] \right] \right\} \quad (\text{B.2.11})$$

Il calcolo delle derivate del funzionale penalità, definito in Eq. 3.2.16, è molto simile e produce il seguente risultato:

$$\frac{\partial R}{\partial f_p^q} = -\alpha d_q \left\{ \ddot{f}_p^q + \sum_k \frac{v_k}{h^2} f_i^q \delta_{i,p-k} \right\} = -2\alpha d_q \ddot{f}_p^q \quad (\text{B.2.12})$$

Se ora sommiamo i contributi dell'energia cinetica e del termine di penalità, otteniamo la formula delle derivate del funzionale obiettivo:

$$\boxed{\frac{\partial O}{\partial f_p^q} = d_q \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \left(2C_0(p, q) f_p^q + \left[C_1(p) \dot{f}_p^q - D_1 [C_1(p) f_p^q] \right] + \left[C_2(p) \ddot{f}_p^q + D_2 [C_2(p) f_p^q] \right] \right) - 2\alpha \ddot{f}_p^q \right\}} \quad (\text{B.2.13})$$

B.2.2 Jacobiano dei vincoli

Il vincolo sulla densità (Eq. 3.2.19) in seguito alla discretizzazione può essere scritto come:

$$g_d(i) = \sum_{j=1}^{N_{\text{orbitals}}} d_j \left(f_i^j \right)^2 \quad (\text{B.2.14})$$

Applicando le usuali regole di derivazione, si trova subito che:

$$\boxed{\frac{\partial g_d(i)}{\partial f_p^q} = 2d_q f_p^q \delta_{ip}} \quad (\text{B.2.15})$$

La presenza della delta di Kronecker esprime il fatto che soltanto le derivate di $g_d(i)$ rispetto a f_i^q non sono identicamente nulle. Lo jacobiano dei vincoli di densità, pertanto, contiene un totale di $N_{\text{orbitals}} \times M_{\text{points}}$ elementi, N per ciascun valore di i .

Il passo successivo consiste nel valutare l'espressione delle derivate dei vincoli di ortonormalità (Eq. 3.2.21).

$$\boxed{\frac{\partial G_{ij}}{\partial f_p^q} = 4\pi \tilde{n}(p) r_p^2 \left(f_p^i \delta^{jq} + f_p^j \delta^{iq} \right) \quad i = 1, \dots, N_{\text{orbitals}}, j \leq i} \quad (\text{B.2.16})$$

Se $i \neq j$, per ogni G_{ij} esistono $2M$ derivate non identicamente nulle, quelle rispetto alle f_p^i e f_p^j con $p = 1, \dots, M_{\text{points}}$. Se invece $i = j$, si hanno soltanto M_{points} termini non nulli per ciascun valore di i .

Il numero totali di elementi non nulli nello jacobiano dei vincoli è allora: $M N + 2M \frac{N(N-1)}{2} = M N (N + 1)$

B.2.3 Hessiana

Per determinare le derivate seconde del funzionale energia cinetica, è sufficiente esplicitare la sommatoria nella definizione delle derivate contenute in Eq. B.2.11 e applicare le usuali regole di derivazione:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial f_p^q \partial f_r^s} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) d_q \delta^{sq} \left\{ 2C_0(p, q) \delta_{pr} + \left[C_1(p) \left(\sum_k \frac{w_k}{h} \delta_{p+k, r} \right) - \sum_k \frac{w_k}{h} C_1(p+k) \delta_{r, p+k} \right] + \right. \\ &\quad \left. \left[C_2(p) \left(\sum_k \frac{v_k}{h^2} \delta_{p+k, r} \right) + \sum_k \frac{v_k}{h^2} C_2(p+k) \delta_{p+k, r} \right] \right\} = \\ &\left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) d_q \delta^{sq} \left\{ 2C_0(p, q) \delta_{pr} + \left[C_1(p) \frac{w_{r-p}}{h} - C_1(r) \frac{w_{r-p}}{h} \right] + \left[C_2(p) \frac{v_{r-p}}{h^2} + C_2(r) \frac{v_{r-p}}{h^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

Altrettanto rapido è il calcolo delle derivate seconde del termine di penalità (vedi Eq. B.2.12):

$$\frac{\partial^2 R}{\partial f_p^q \partial f_r^s} = \frac{\partial}{\partial f_r^s} \left(-2\alpha \delta^{sq} \sum_k \frac{v_k}{h^2} f_{p+k}^q \right) = -2\alpha \delta^{qs} \left(\sum_k \frac{v_k}{h^2} \delta_{p+k, r} \right) = -2\alpha \delta^{sq} \left(\frac{v_{r-p}}{h^2} \right) \quad (\text{B.2.17})$$

Resta da individuare quali degli elementi non siano identicamente nulli. Anzitutto, dev'essere $s = q$, cioè soltanto derivate rispetto allo stesso orbitale sono significative. In secondo luogo, poichè l'hessiana è simmetrica, possiamo limitarci a considerare la sua sottomatrice triangolare inferiore; sia allora $r \leq p$. Infine, i coefficienti w_{r-p} e v_{r-p} sono diversi da zero soltanto se $r - p = 0, 1, 2$, per via della scelta di approssimare le derivate con la formula delle differenze finite al quarto ordine.

Quindi, i contributi non nulli sono i seguenti:

$$r = p \quad \frac{\partial^2 O}{\partial f_p^q \partial f_p^q} = d_q \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \left(2C_0(p, q) + 2\frac{v_0}{h^2} C_2(p) \right) - 2\alpha \frac{v_0}{h^2} \right\} \quad (\text{B.2.18})$$

$$r = p-1 \quad \frac{\partial^2 O}{\partial f_p^q \partial f_{p-1}^q} = d_q \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \left[\frac{w_{-1}}{h} (C_1(p) - C_1(p-1)) + \frac{v_{-1}}{h^2} (C_2(p) + C_2(p-1)) \right] - 2\alpha \frac{v_{-1}}{h^2} \right\} \quad (\text{B.2.19})$$

$$r = p-2 \quad \frac{\partial^2 O}{\partial f_p^q \partial f_{p-2}^q} = d_q \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \right) \left[\frac{w_{-2}}{h} (C_1(p) - C_1(p-2)) + \frac{v_{-2}}{h^2} (C_2(p) + C_2(p-2)) \right] - 2\alpha \frac{v_{-2}}{h^2} \right\} \quad (\text{B.2.20})$$

Riportiamo anche le derivate seconde dei vincoli.

Per quanto riguarda il vincolo sulla densità, deriviamo l'Eq. B.2.15 rispetto a f_r^s :

$$\frac{\partial^2 g_d(i)}{\partial f_r^s \partial f_p^q} = 2d_q \delta_{ir} \delta_{qs} \quad (\text{B.2.21})$$

I soli termini non nulli sono quelli per cui $s = q$ e $i = r = p$. Sono in totale N_{orbitals} . Trattiamo ora le derivate seconde dei vincoli di ortonormalità. Con riferimento a Eq. B.2.16:

$$\frac{\partial^2 G_{ij}}{\partial f_p^q \partial f_r^s} = 4\pi \tilde{n}(r) r_p^2 (\delta^{is} \delta^{jq} + \delta^{iq} \delta^{js}) \delta_{rp} \quad (\text{B.2.22})$$

Per la simmetria rispetto allo scambio delle derivate, ci limitiamo al caso in cui $s \leq q$. Si verifica facilmente che da questa formula segue che i contributi non identicamente nulli sono i seguenti:

$$i = j \quad \frac{\partial^2 G_{ii}}{\partial f_p^i \partial f_p^i} = 8\pi \tilde{n}(r_p) r_p^2 \quad (\text{B.2.23})$$

$$i \neq j \quad \frac{\partial^2 G_{ij}}{\partial f_p^i \partial f_p^j} = 4\pi \tilde{n}(r_p) r_p^2 \quad (\text{B.2.24})$$

Bibliografia

- [1] P. Ring, P. Schuck. *The Nuclear Many-Body Problems*, volume 103. 01 1980.
- [2] M. Bender, P. Heenen, P. Reinhard. Self-consistent mean-field models for nuclear structure. *Rev. Mod. Phys.*, 75:121–180, 01 2003.
- [3] G. Colò. Density Functional Theory (DFT) for atomic nuclei: a simple introduction. 2017.
- [4] D. S. Jensen, A. Wasserman. Numerical methods for the inverse problem of Density Functional Theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 118(1):e25425.
- [5] J.J. Sakurai, J. Napolitano. *Meccanica quantistica moderna*. Zanichelli, 2014.
- [6] E. K. U. Gross, E. Runge, O. Heinonen. *Many-particle Theory*. A. Hilger, Bristol, 1991.
- [7] G. Colò. Nuclear Physics. Lecture notes, University of Milan, 2014-15.
- [8] N. Takigawa, K. Washiyama. *Fundamentals of nuclear physics*. Springer, 2016.
- [9] K. S. Krane. *Introductory nuclear physics*. Wiley, 1988.
- [10] N. Schwierz, I. Wiedenhover, A. Volya. Parameterization of the Woods-Saxon Potential for Shell-Model Calculations. 10 2007.
- [11] J. Suhonen. *From nucleons to nucleus*. Springer, 2007.
- [12] A. Kamal. *Nuclear Physics*. Springer, 2014.
- [13] H. De Vries, C.W. De Jager, C. De Vries. Nuclear charge-density-distribution parameters from elastic electron scattering.
- [14] J. C. Bernauer, P. Achenbach, C. Ayerbe Gayoso, R. Böhm, D. Bosnar, L. Debenjak, M. O. Distler, L. Doria, A. Esser, H. Fonvieille, J. M. Friedrich, J. Friedrich, M. Gómez Rodríguez de la Paz, M. Makek, H. Merkel, D. G. Middleton, U. Müller, L. Nungesser, J. Pochodzalla, M. Potokar, S. Sánchez Majos, B. S. Schlimme, S. Širca, Th. Walcher, and M. Weinriefer. High-precision determination of the electric and magnetic form factors of the proton. *Phys. Rev. Lett.*, 105:242001, Dec 2010.
- [15] J. Zenihiro, H. Sakaguchi, T. Murakami, M. Yosoi, Y. Yasuda, S. Terashima, Y. Iwao, H. Takeda, M. Itoh, H. P. Yoshida, and M. Uchida. Neutron density distributions of $^{204,206,208}\text{Pb}$ deduced via proton elastic scattering at $E_p = 295$ mev. *Phys. Rev. C*, 82:044611, Oct 2010.
- [16] I. Sick. Model-independent nuclear charge densities from elastic electron scattering. *Nuclear Physics A*, 218(3):509 – 541, 1974.
- [17] G. Accorto. A Constrained-Minimization Method for the Solution of the Inverse Kohn-Sham Problem in Nuclei. Master’s Thesis, Not Published, 2018.

- [18] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [19] M.-P. Gaigeot T. van Mourik, M. Bühl. Density Functional Theory across chemistry, physics and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011), 2014.
- [20] W. Kohn. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [21] Y. Iwata , J. A. Maruhn. Energy density functional in nuclear physics. 2012.
- [22] R. G. Parr, W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [23] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 1990.
- [24] W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [25] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 76, 1979.
- [26] K. Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. arXiv:cond-mat/0211443, 2006.
- [27] E. H. Lieb. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 24(3):243–277.
- [28] T. Helgaker. Density-Functional Theory. Lecture notes, The 11th Sostrup Summer School Quantum Chemistry and Molecular Properties, University of Oslo, July 4–16 2010.
- [29] Q. Wu, W. Yang. A direct optimization method for calculating density functionals and exchange–correlation potentials from electron densities. *The Journal of Chemical Physics*, 118, 2498, 2003.
- [30] P. C. Sabatier. Inverse problems - an introduction. *Inverse Problems*, 1(1), 1985.
- [31] J. Kaipio, E. Somersalo. *Statistical and computational inverse problems*. Springer, 2005.
- [32] S. Kabanikhin. Definitions and examples of inverse and ill-posed problems. *Journal of Inverse and Ill-posed Problems - J INVERSE ILL-POSED PROBL*, 16:317–357, 01 2008.
- [33] M.L. Whitney. Theoretical and numerical study of Tikhonov’s regularization and Morozov’s discrepancy principle. 2009.
- [34] R. van Leeuwen, E. J. Baerends. Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 49:2421–2431, Apr 1994.
- [35] A. Porro. Potenziali nucleari da densità e distribuzioni di spin microscopiche. Bachelor’s Thesis, Not Published, 2017.
- [36] A. Wächter. Short tutorial: Getting started with ipopt in 90 minutes. 10 2018.
- [37] A. Wächter, L. Biegler. Line search filter methods for nonlinear programming: Motivation and global convergence. 16:1–31, 01 2005.
- [38] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical recipes: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2007.

- [39] J. G. Broida. Calculus of Variations. Lecture notes, University of Colorado, Boulder, 2009.
- [40] D. P. Bertsekas. *Constrained Optimization and Lagrange Multiplier Methods*. Athena Scientific, Belmont, Massachusetts, 1996.