

# Kwantowa teoria nanostruktur na przykładzie grafenu

## Przybliżenie adiabatyczne

Stany stacjonarne (funkcje falowe i energie) skończonego kryształu, tj. układu  $N_j$  jąder atomowych i  $N_e$  elektronów z rozwiązania zagadnienia własnego dla hamiltonianu (nierelatywistycznego):

Hamiltonian:

$$H = -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{l \neq n} \frac{z_l z_n e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_n|} - \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}$$

można podzielić tak

$$H = H_0 + H'$$

gdzie (0\*)

$$H_0 = -\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq n} \frac{z_l z_n e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_n|} - \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} \\ H' = -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2$$

... formalnie  $H'$  mogłoby zawierać także człon potencjalny zależny tylko od  $\mathbf{R}$  ...

## Przybliżenie statyczne

zamrożenie współrzędnych jądrowych i próba rozwiązania zagadnienia (1) bez  $\mathbf{T}_R$

... dalej pozostaje zagadnienie  $N_e$  – elektronowe ...

dla ustalonych położenia jąder zawsze można zapisać zagadnienie własne dla  $H_0$  jako

$$H_0 \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}) = E_k^0(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R})$$

gdzie  $\mathbf{R}$  – symbolicznie zespół wszystkich współrzędnych położeniowych jąder;

mamy typową sytuację z dwoma podukładami (oddziałującymi przez  $V_{je} = \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}$ )

zatem zawsze można funkcję własną  $H\Phi = E\Phi$  (\*) zapisać jako

$$\Phi = \sum_m \Psi_m(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}) f_m(\mathbf{R})$$

przy czym indeks  $m = (m_e, m_j)$  zawiera w sobie indeks stanów elektronowych  $H_0$  oraz indeks stanów własnych  $H'$

dlaczego tak można – przypomnijmy:

Układy wielu cząstek (podukładów)

a) cząstki (podukłady) nieoddziałujące

$$\text{hamiltonian } H(1, 2, \dots, N) = \sum_i H(i),$$

przestrzeń Hilberta  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \cdots \otimes \mathcal{H}_N$  to iloczyn tensorowy,

[iloczyn skalarny w  $\mathcal{H}$  definiuje się jako produkt iloczynów skalarnych w  $\mathcal{H}_i$ ]

baza w przestrzeni  $\mathcal{H} \rightarrow$  iloczyny wektorów bazowych w  $\mathcal{H}_i$

$$\mathcal{H}_1 : \{|1 \rangle^{(1)}, |2 \rangle^{(1)}, \dots, |m1 \rangle^{(1)}\}$$

$$\mathcal{H}_2 : \{|1 \rangle^{(2)}, |2 \rangle^{(2)}, \dots, |m2 \rangle^{(2)}\}$$

.....

$$\mathcal{H}_N : \{|1 \rangle^{(N)}, |2 \rangle^{(N)}, \dots, |m1 \rangle^{(N)}\}$$

wybrany wektor bazowy w  $\mathcal{H}$  to np.

$$|\alpha_l \rangle = |k_1 \rangle^{(1)} |k_2 \rangle^{(2)} \dots |k_N \rangle^{(N)}$$

$l$  – numeruje wektory bazowe  $\mathcal{H}$ ,

(na indeks  $l$  składają się indeksy numerujące poszczególne wektory bazowe w  $\mathcal{H}_i$ )

bazy w  $\mathcal{H}_i$  można wybrać jako wektory własne  $H(i)$ .

Twierdzenie:

Iloczyny wektorów własnych  $H(i)$  są wektorami własnymi  $H$ , do wartości własnych będących sumą wartości własnych  $H(i) : \lambda_j^i$  ( $j$  – numeruje kolejne wart. własne)

$$\lambda = \lambda_{j1}^1 + \lambda_{j2}^2 + \dots + \lambda_{jN}^N$$

b) oddziałujące cząstki

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_i H(i) + V(i, j, \dots), \quad V - \text{zawiera oddziaływania}$$

przestrzeń Hilberta – ta sama,

wektory  $H$  zawsze można przedstawić w zupełnej i nieskończonej bazie  $|\alpha_l \rangle \dots$

### Przybliżenie adiabatyczne

polega na założeniu funkcji w postaci: (\*\*)

$$\Phi = \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}) f_k(\mathbf{R})$$

co oznacza, że zmiana odległości między jądrami nie będzie zmieniała STANU ( $k$ ) elektronów w molekuale

uwaga: oczywiście będzie go modyfikowała (bo  $\Psi_k$  zależy od  $\mathbf{R}$ ), ale stanu ( $k$ ) nie zmieni (przykład ze studnią 1D...)

to założenie wynika z faktu, że jądra są dużo cięższe, zatem są bardziej bezwładne = poruszają się wolniej; ich powolne ruchy są „śledzone” przez szybkie elektrony, które modyfikują swój stan w „rytm” powolnych zmian  $\mathbf{R}$ , ale pozostają ciągle w tym samym stanie kwantowo mechanicznym.

Wstawienie (\*\*) do (\*), mnożąc z lewej strony przez  $\Psi_k^*$  i całkując po współrzędnych elektronowych dostaniemy:

(działanie operatora  $p^2$  na iloczyn funkcji)

$$\int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})(H_0 + H')\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})f_k(\mathbf{R}) d\mathbf{r} =$$
$$E_k(\mathbf{R})f_k(\mathbf{R}) - \sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 f_k(\mathbf{R}) + f_k(\mathbf{R}) \int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left( -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 \right) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$
$$+ \left[ \int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left( -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{M_l} \nabla_l \right) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right] \sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{M_l} \nabla_l f_k(\mathbf{R})$$

ostatni człon znika, gdyż (pochodna zmienia parzystość funkcji), albo formalnie

$$0 = \nabla \int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})d\mathbf{r}$$

natomiast trzeci człon to wartość średnia operatora energii kinetycznej jąder w  $k$ -tym stanie elektronowym – odwrotnie proporcjonalny do masy jąder -> mała poprawka;

zaniedbanie jej nazywa się przybliżeniem **Borna-Oppenheimera**.

Ostatecznie otrzymujemy: (\*\*\*)

(2)

$$\left( -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + E_k(\mathbf{R}) \right) f_k(\mathbf{R}) = E f_k(\mathbf{R}).$$

**Energia elektronów (jako funkcja położeń jąder = odległości między jądrami) stanowi energię potencjalną dla ruchu jąder w molekuale;**

musimy pamiętać, że zgodnie z (0\*) zawiera ona także kulombowskie odpychanie między jądrami i otrzymujemy ją rozwiązując:

(3)

$$\left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} + \sum_{l,l'} \frac{z_l z_{l'} e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} \right\} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$\varepsilon(\mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R})$  - stanowi w (2) *potencjał* dla ruchu jąder

najpierw trzeba rozwiązać zagadnienie elektronowe (3) dla wielu różnych  $\mathbf{R}$ , znaleźć  $\varepsilon(\mathbf{R})$ , numeryczne lub analityczne przybliżone, wstawić do (2) i rozwiązać zagadnienie dla ruchu jąder - zagadnienie drgań jonów sieci

## Przybliżenie jednoelektronowe

(3) sprowadza się do (5)

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

$$H_e = \sum_i h(i) + \sum_{i,j} g(i, j),$$

formalnie (6)

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \sum_{\gamma} c_{\gamma} \{ \varphi_{a1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{a2}(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{aN}(\mathbf{r}_N) \}_{\gamma}$$

z sumą nieskończoną...

w praktyce stan podstawowy reprezentujemy przez

- pojedynczy iloczyn, lub
- antysymetryzowany iloczyn (wyznacznik Slatera) – fermiony, zasada Pauliego, lub
- skończoną kombinację liniową iloczynów (wyznaczników);

### Istota przybliżenia:

zapotulowanie funkcji w postaci (6) [ skończone rozwinięcie ] i sprowadzenie problemu (5) do rozwiązania równań jednoelektronowych na funkcje  $\varphi_a(\mathbf{r})$

inaczej...

- zakładamy, że możemy mówić o stanach pojedynczego elektronu w pewnym uśrednionym polu pochodzącym od jonów i pozostałych elektronów,
- stan układu  $N$  elektronów zbudujemy jak w (6).

## Metoda Hartree-Focka

Założmy dla uproszczenia, że stan podstawowy układu  $N$  elektronów daje się z „dobrym” przybliżeniem opisać za pomocą jednego wyznacznika zbudowanego ze orbitali [spinorbitali] (funkcji jednocząstkowych)  
(7)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

Uwaga: indeksy orbitali  $i$  indeksy elektronów to nie to samo!

Metoda jest wariacyjna:  
szukamy takich orbitali (unormowanych), które minimalizują energię układu  
(8)

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau$$

podstawiając (7) do (8)  
(9)

$$E = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q(p \neq q)}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

gdzie

$$I_p = \int \varphi_p^*(i) h(i) \varphi_p(i) d\tau_i$$

$$J_{pq} = \int \varphi_p^*(i) \varphi_q^*(j) g(ij) \varphi_p(i) \varphi_q(j) d\tau_i d\tau_j$$

$$K_{pq} = \int \varphi_p^*(i) \varphi_q^*(j) g(ij) \varphi_p(j) \varphi_q(i) d\tau_i d\tau_j$$

$J$  - energia kulombowskiego odpychania elektronów

$K$  - energia wymiany

- konsekwencja zakazu Pauliego (faktu, że elektrony podlegają statystyce Fermiego - wymóg antysymetryczności funkcji falowej względem permutacji elektronów;  
technicznie – konsekwencja, że mamy wyznacznik a nie prosty iloczyn)

w (8) orbitale  $\varphi$  odgrywają role parametrów wariacyjnych (parametrów, które są funkcjami  $r$ )

metoda wariacyjna: minimalizacja funkcjonału energii (8) prowadzi do układów równań na parametry wariacyjne –

tu: do układów równań różniczkowych na  $\varphi_i(r)$   
(10)

$$\hat{F}(i)\varphi_p(i) = \varepsilon_p \varphi_p(i)$$

$F$  - jest operatorem różniczkowo-całkowym

$$\hat{F}(i) = h(i) + \sum_{q \neq p}^N [J_q(i) - \hat{K}_q(i)]$$

$$J_q(i)\varphi_p(i) = \left[ \int |\varphi_q^*(j)|^2 g(ij) d\tau_j \right] \varphi_p(i)$$

$$J_p = \sum_{q \neq p} J_q$$

$J$  - jest skalarną funkcją  $r$ ,

ale  $K$  to prawdziwy operator .....

$$\hat{K}_q(i)\varphi_p(i) = \left[ \int \varphi_q^*(j)g(ij)\varphi_p(j)d\tau_j \right] \varphi_q(i).$$

Sposób rozwiązania: metoda pola samouzgodnionego:

1. zakłada się „rozsądne” orbitale startowe
2. z nich buduje się operatory  $J, K$
3. rozwiązuje się (10) - znajdując nowe orbitale
4. powtarzaj od 2 – 4 aż do uzgodnienia

metoda iteracyjna (zbieżność)

jeśli interesują nas raczej orbitale zewnętrznych powłok atomowych (np. wiązanie, istotne zjawiska optyczne w atomach, molekułach i kryształach)  
to potencjał jądra i wpływ elektronów obsadzających wewnętrzne orbitale można zastąpić „rozsądnym, statycznym” potencjałem „rdzenia”

zastępując (przybliżając) nielokalny potencjał  $K$  lokalnym potencjałem wymiennym (i dodając do  $J$ ), możemy (10) zapisać jako (11)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

to jest ostateczny sens przybliżenia jednoelektronowego

$V(\mathbf{r})$  może np. zawierać przybliżony potencjał wymienny jak np. dla gazu swobodnych elektronów o takiej samej gęstości,

np. tzw. przybliżenie Slatera

$$U_{wym}(\mathbf{r}) \sim e^2 \left\{ \sum_j \rho_j(\mathbf{r}) \right\}^{1/3}$$

Sposoby rozwiązywania równań Hartree-Focka

- numerycznie na siatce (dla b. małych układów: atomów i molekuł dwuatomowych)
- w bazie orbitali zlokalizowanych na poszczególnych atomach (dla molekuł, dla kryształów) -> sprowadzenie równań różniczkowych do układu równań algebraicznych (na współczynniki rozwinięcia szukanych orbitali w danej bazie)
- w bazie orbitali zdelokalizowanych, fal płaskich (dla kryształów)

### Metoda Hartree-Focka dla gazu elektronów swobodnych

Gaz elektronów swobodnych jest najprostszym przybliżeniem kryształu – bez potencjału krystalicznego – najprostszy model metalu,

model „*helium*” - dodatnio jednorodnie naładowany ośrodek o objętości  $\Omega$

chcemy zobaczyć jaką postać przyjmą równania Focka w takiej reprezentacji i czy da się „oszacować” postać potencjału wymiennego;

orbitale - fale płaskie

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$$

odpowiadająca energia ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ )

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$$

energia Fermiego

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

zakładając  $\Omega = (L)^3$ , możliwe  $k_n = n2\pi/L$ , najmniejsza objętość w przestrzeni pędów ( $k$ ),  $\Omega_0 = (2\pi)^3 / (L)^3$  a zatem gęstość stanów w przestrzeni  $k$  (pędu)  $\rho(k) = 1/\Omega_0 = \Omega/(2\pi)^3$ , a  $\rho(E) = \Omega \cdot 2^{1/2} m^{3/2} E^{1/2} / (\pi^2 \hbar^3) / 2$  (spin);

ilość  $N$  stanów o  $E < E_F$  to objętość kuli o promieniu  $k_F$  podzielona przez objętość  $\Omega_0$  (każdemu  $k$  odpowiada jeden stan)

$N$  można otrzymać też całkując  $\rho(E)$  od 0 do  $E_F$

gęstość gazu elektronów swobodnych:  $n = 2N / \Omega$  (2 – spin)

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

(11a)

a całkowita energia kinetyczna gazu elektronów jako całka z  $E\rho(E)$  w przedziale  $[0, E_F]$

$$E_{kin} = \frac{\Omega \hbar^2}{\pi^2 10m} k_F^5$$

a energia kinetyczna przypadająca na 1 elektron

$$\frac{E_{kin}}{2N} = \frac{3}{5} E_F.$$

W równaniu Focka (10) mamy:

$$F = T + V_{jon} + J - K$$

wprowadzając

$$\rho_q(\mathbf{r}) = |\varphi_q(\mathbf{r})|^2$$

całkowita gęstość elektronowa

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_q \rho_q(\mathbf{r})$$

możemy zapisać  $J$  jako (w j.a.  $e=1$ )

$$J_p(\mathbf{r}) = \sum_{q \neq p} \int \frac{|\rho_q|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_p(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

(i nazywa się też potencjałem Hartree)

ponieważ w  $K$  (w sumie po  $q$ ) nie ma wyrazu  $(p)$ , to drugi wyraz pod całką wygląda jak brakujący  $(p)$  w wyrażeniu wymiennym

$$J_p - K_p = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_q \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_p(\mathbf{r}') \varphi_q^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

drugi wyraz to wyraz wymienny.

W równaniu Focka, w modelu *helium* i w reprezentacji fal płaskich, pierwszy człon znieśie się z członem  $V_{jon}$ , bo gęstość  $\rho$  – dla fal płaskich jest stała (tylko przeciwnego znaku w stosunku do jednorodnie naładowanego ośrodka),

pozostanie (12)

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) \right] \varphi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}).$$

Fale płaskie są funkcjami własnymi operatora energii kinetycznej  $T$ ; korzystając z faktu, że reprezentacja fal płaskich daje możliwość pracy z transformacjami Fouriera, i pamiętając, że

$$\frac{1}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} = \int \frac{d\mathbf{r} 4\pi}{(2\pi)^3 \mathbf{r}} e^{i\mathbf{r}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')}$$

$$\begin{aligned} V_{ex} \varphi_p(\mathbf{r}) &= \left\{ \sum_q \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_p(\mathbf{r}') \varphi_q^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \varphi_q(\mathbf{r}) = \int \int \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{r}'}{(2\pi)^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i(\mathbf{p} - \mathbf{q})\mathbf{r}'} \varphi_q(\mathbf{r}) \\ &= \int_0^{p_F} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \varphi_q(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{p} - \mathbf{q})\mathbf{r}} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i(\mathbf{p} - \mathbf{q})(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} = \int_0^{p_F} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{|\mathbf{p} - \mathbf{q}|^2} \varphi_p(\mathbf{r}) = \varphi_p(\mathbf{r}) \int_0^{p_F} \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} \end{aligned}$$

widać, że to jest funkcja własna  $V_{ex}$  a zatem także całego operatora Focka, a tę całkę daje się policzyć i w efekcie dostaje się

(13)

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{k_F}{\pi} F(k/k_F)$$

gdzie  $F$  jest

(13a)

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

$k_F$  pojawia się z sumowania (całkowania) po  $q$  (dla fal płaskich  $k$ );

całkowita energia układu  $N$  elektronów (energia HF) będzie sumą (13) dla  $k < k_F$

całkę z II-go wyrazu (13) można wykonać analitycznie, w rezultacie wartość energii na jeden elektron ( $/2N$ )

(13b)

$$\frac{E^{HF}}{2N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{3k_F}{4\pi}$$

[całkując wyraz „1” w (13a) można od razu zobaczyć  $\sim$  do  $k_F$ ,

$$\frac{k_F}{\pi} \int_{k < k_F} d^3 \mathbf{k} = \frac{k_F}{\pi} \iiint_{k < k_F} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 4(k_F)^4 / 3$$

ale z (11a)  $N \sim k_F^3 \Rightarrow$  (II-gi człon w (1a)) będzie  $\sim k_F$

znając  $n$  (gęstość gazu elektronów) w funkcji  $k_F$ , (11a)

dostajemy, że energia HF (wymiany) przypadająca na jeden elektron wynosi

$$-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} n \right)^{1/3},$$

jeśli w ogólności  $n$  nie jest jednorodne, tzn.  $n = n(\mathbf{r})$

to można „przybliżyć” potencjał wymienny w równaniu Focka jako: (14)

$$V^{ex}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}$$

sumując energię potencjalną „oddziaływania” wymiennego będziemy musieli pomnożyć przez  $1/2$  żeby nie sumować 2 x oddziaływania między dwoma elektronami

(14) przypomina wyraz wymienny Slatera

-----

Różnica pomiędzy rozwiązaniem ścisłym równania (5) a rozwiązaniem równań H-F to efekty korelacji elektronowej

Metody uwzględniania korelacji elektronowej

- rachunek zaburzeń

stany wzbudzone (N-elektronowe *konfiguracje*) reprezentowane w bazie orbitali obsadzonych i *wirtualnych* - z rozwiązania równań HF (10)

- metoda oddziaływania konfiguracyjnego, CI
- funkcje „konfiguracyjne”  $\psi_i$  zbudowane z orbitali SCF

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i$$

(lub z dowolnych orbitali klasy  $L^2$ )

- budowa macierzy CI
- diagonalizacja macierzy CI

- DFT (teoria funkcjonałów gęstości)

**Idea:** w danym stanie wielocząstkowym gęstość elektronowa jako funkcja położenia ( $r$ ) jest jednoznacznie określona –

- zamiast określać stan układu za pomocą  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  określmy go za pomocą  $n(r)$  -  $r$  - jest już tylko jedną zmienną

zdefiniujemy

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N$$

- $\gamma$  - jednocząstkowa macierz gęstości
- $\Gamma$  - dwucząstkowa macierz gęstości

- $\gamma$  - prawdopodobieństwo znalezienia jednego elektronu w  $r$  i jednocześnie drugiego w  $r'$

w hamiltonianie  $N$ -elektronowym, operatory  $T$  i  $W=g(i,j)$  są zawsze takie same; to co odróżnia układy  $N$ -elektronowe, to zewnętrzny potencjał  $V$  (od jonów)

można ściśle pokazać, że  $V$  jednoznacznie określa  $n(\mathbf{r})$   
 zatem i  $\psi$  musi być jednoznacznie określona przez  $n(\mathbf{r})$  i *vice-versa*  
 (Tw. Hohenberga-Kohna)  
 zatem:

$$\langle \Psi | (T + W) | \Psi \rangle = F[n(\mathbf{r})]$$

jest funkcjonałem zależnym jedynie  $n(\mathbf{r})$ ,

podobnie musi zachodzić dla  $E$  - całkowitej energii układu

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

jeśli założymy, że

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

i że  $\phi_i$  są orbitalami opisującymi „pewne” nieoddziałujące cząstki, które mają jednak prowadzić do ścisłej gęstości elektronowej  $n(\mathbf{r})$  wówczas daje się zapisać (15)

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E^{xc}[n(\mathbf{r})]$$

(bez wyrazu  $E^{xc}$ ,  $\phi_i$  byłyby niczym innym jak orbitalami z wyznacznika Slatera opisującego stan podstawowy układu w przybliżeniu Hartree);

stosując teraz metodę wariacyjną dostaje się, podobnie jak w metodzie HF, równania na  $\phi_i$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

(równanie Kohna-Shama), gdzie

$$V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$\delta E^{xc} / \delta n = V^{XC}$  - potencjał *korelacyjno-wymienny*

.... trudny do „odgadnięcia” .....

LDA – *local density approximation* przybliża  $V^{eff}$  z modelu gazu elektronów swobodnych