

# 1 Bevezetés

## 1.1 Transzlációs szimmetriával bíró rendszerek Hamilton operátora

Egy egyszerű rács rácspontjaiban elhelyezkedő,  $Z$  rendszámú magok terében mozgó elektronok Hamilton operátora a Born-Openheimer közelítés alkalmazása után a következőképpen néz ki:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,p} \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p|} + \sum_{i,j} \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1)$$

ahol az  $r_i$  az elektron koordinátákat,  $R_p$  pedig a rácsvektorokat jelöli. Összetett rács esetén az előző kifejezés második tagja módosul:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,p,a} \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i,j} \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2)$$

, amelyben  $R_a$  a magok koordinátáját jelöli az elemi cellában. A második tag a külső potenciál szerepét játssza, amelyben az elektronok mozognak:  $V(\mathbf{r})$ . A rács transzlációs szimmetriája miatt a magok által létrehozott külső potenciál is invariáns a transzlációval szemben:  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_p) = V(\mathbf{r})$ . A Hamilton operátor utolsó tagja az elektronok közötti Coulomb kölcsönhatást írja le. Egyelőre tekintsünk el ettől a tagtól. Ebben az esetben a soktest sajátérték probléma szeparálható egyrészecske Schrödinger egyenletekre és a sokelektromos hullámfüggvény ezek megoldásaiból felépített Slater determináns lesz. Foglalkozzunk a továbbiakban az egyrészecske Schrödinger egyenletek megoldásaival:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) |\phi(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon |\phi(\mathbf{r})\rangle \quad (3)$$

Először vizsgáljuk meg a  $|\phi(\mathbf{r})\rangle$  hullámfüggvények néhány tulajdonságát. A  $V(\mathbf{r})$  potenciál az egész térre kiterjed, ezért a hullámfüggvény nem fog lecsengeni, így a normáltsági feltételt sem róhatjuk ki az egész térre. Ehelyett azt követeljük meg, hogy az elektron egységnyi valószínűséggel forduljon elő az elemi cellában, vagyis az elemi cellára vett norma legyen egységnyi. A periódikus térben mozgó részecskék hullámfüggvényei Bloch függvények:

$$|\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \quad (4)$$

amelyek a

$$T(\mathbf{R}) = e^{\frac{i}{\hbar}p\mathbf{R}} \quad (5)$$

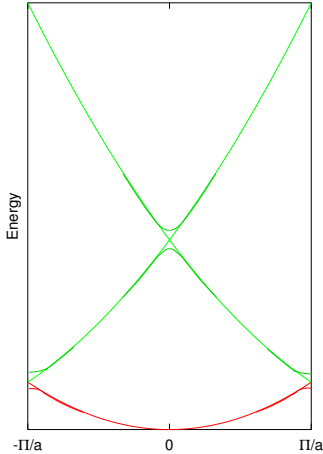
transzlációs operátor sajátfüggvényei. A periódikus térben mozgó elektronok hullámfüggvényeit jelölhetjük a transzlációs csoport  $\mathbf{k}$  irreducibilis ábrázolásainak megfelelően. Az  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$  faktor, amely egyben a transzlációs csoport egy irreducibilis ábrázolása, periódikus a reciproktérben. A reciproktérvektorokat a  $\mathbf{K}\mathbf{R} = 2\pi$  feltétellel definiálhatjuk. A reciproktér azon elemi celláját, amelyet egy kiszemelt rácspont és annak első szomszédjait összekötő szakasz felező pontjába emelt, arra merőleges síkok metszenek ki – a reciproktér u.n. Wigner-Seitz cellája – hívjuk az első Brillouin zónájának.

## 1.2 Szabadelektron modell

A kölcsönhatásmentes szabadelektron modellben az egyelektron energiák megegyeznek az elektronok kinetikus energiájával:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

A jobb átláthatóság érdekében tekintsünk egy egydimenziós modellt  $a$  rácshálósávval. Az első Brillouin zóna nyilvánvalóan az  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  szakasz lesz. A sáv szerkezetet a parabola Brillouin zónába való visszahajtogatásával kapjuk.



1D szabadelektron modell  
sáv szerkezet

A  $\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  függvények nyilvánvalóan a  $\mathbf{k}$  sajátértékhez tartozó sajátfüggvényei

Nem feledkezhetünk meg azonban a magok által létrehozott periódikus potenciálról sem! Bizonyos esetekben – pl. az alkáli fémek esetén – ez a potenciál kicsi és perturbációként kezelhető. Miként lehet a szinguláris  $1/r$ -es potenciál kicsi? A core (Na esetén 1s, 2s, 2p) elektronok számára természetesen nem tekinthető kicsinek, számukra úgy viselkedik mint egy izolált atomban de a vegyérték elektronok a meztelen magot csak a core és vegyérték elektronok "ruháján" keresztül, leárnyékolva látják. Vizsgáljuk a továbbiakban a vegyértékelektronokat. A síkhullámok nem lesznek többé a 3 egyenletnek a megoldásai de azok sorbafejthetők a  $\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = 1/\sqrt{V}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}}$  függvények szerint, ahol  $\mathbf{K}$  reciproktérvektort jelöl,  $V$  pedig az elemi cella térfogata.

a 5 transzlációs operátornak. Határozzuk meg a Hamilton operátor mátrixelemeit:

$$\begin{aligned}\langle \phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}) | H | \phi_{\mathbf{K}'}(\mathbf{k}') \rangle &= \frac{1}{NV} \sum_{\mathbf{R}} \int_V e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K})(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \left( \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) e^{i(\mathbf{k}'+\mathbf{K}')(\mathbf{r}+\mathbf{R})} d^3r \\ &= \frac{1}{NV} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{R}} \int_V \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}' + \mathbf{K}')^2 + V(\mathbf{r}) \right) e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\mathbf{r}} d^3r\end{aligned}$$

kihasználjuk, hogy

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{R}} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$$

$$\begin{aligned}\langle \phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}) | H | \phi_{\mathbf{K}'}(\mathbf{k}') \rangle &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{1}{V} \int_V \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}')^2 + V(\mathbf{r}) \right) e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\mathbf{r}} d^3r \\ &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \left( \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}')^2 + V_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} \right)\end{aligned}\quad (6)$$

ahol, értelemszerűen:

$$V_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} = \frac{1}{V} \int_V V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\mathbf{r}} d^3r\quad (7)$$

A megoldásokat a  $\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  függvények lineáris kombinációjaként keressük:  $\psi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ . Az energia lineárkombinációs paraméterek szerinti variációja után a következő sajátérték problémát kapjuk:

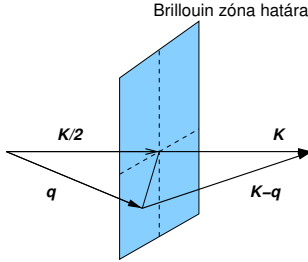
$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} + V_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} \right) c_{\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{K}}(\mathbf{k})\quad (8)$$

Általában meghatározunk egy gömböt a reciproktérben, amelyen belül az összes lehetséges reciproktérvektort figyelembe vesszük az előző sajátérték probléma felállításához. A gömb sugarának a meghatározására később visszatérünk. Könnyű belátni, hogy a gömb sugarának növelésével gyorsan irdatlan méretűvé válik az a mátrix, amelynek a sajátértékeit kell meghatározunk. A mi esetünkben azonban elhanyagolható a külső potenciál, ezért szorítkozzunk csak két reciproktérvektorra. Ebben az esetben a 8 egyenlet a  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ ,  $\tilde{\mathbf{K}} = \mathbf{K} - \mathbf{K}'$  változók bevezetésével a következő mátrix sajátérték problémájára egyszerűsödik:

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q}^2 & V_{\tilde{\mathbf{K}}} \\ V_{-\tilde{\mathbf{K}}} & \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{q} - \tilde{\mathbf{K}})^2 \end{pmatrix}\quad (9)$$

Egyszerű számítások után a következő sajátértékek adódnak:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \mathbf{q}^2 + (\mathbf{q} - \tilde{\mathbf{K}})^2 \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^4}{4m^2} \left( \mathbf{q}^2 - (\mathbf{q} - \tilde{\mathbf{K}})^2 \right)^2 + 4|V_{\tilde{\mathbf{K}}}|^2} \quad (10)$$



A Brillouin zóna határa merőleges a  $\mathbf{K}/2$  pont közelében a  $\mathbf{K}$  vektorra, amint azt az ábra is mutatja. Az origóból ezen sík egy pontjába mutató  $\mathbf{q}$  vektor ki kell, hogy elégítse a Bragg feltételt:  $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q} - \tilde{\mathbf{K}}|$ . Behelyettesítve e feltételt a sávenergia 10 számú kifejezésébe:

Bragg feltétel a Brillouin zóna határán.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q}^2 \pm |V_{\tilde{\mathbf{K}}}| \quad (11)$$

A szabadelektron modell esetén a Brillouin zóna határán degenerált sáv tehát felhasad. A felhasadás mértéke  $\Delta = 2|V_{\tilde{\mathbf{K}}}|$ .<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Mutassuk meg, hogy az elektron sávok merőlegesen metszik a Brillouin zóna határát!

## 2 Szabadelektron modell Hartree–Fock közelítésben

Először röviden tekintsük át a Hartree–Fock (HF) közelítést. A 2 számú egyenletben megismert Hamilton operátort a további egyszerűbb jelölések érdekében osszuk fel a  $h(i)$  egyrészecke és  $w(i, j)$  kétrészecke operátorok összegére:

$$H = \sum_i \underbrace{\left( \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_A \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \right)}_{h(i)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{w(i,j)} \quad (12)$$

Feltételezzük, hogy a sokelektronos hullámfüggvényt egy Slater-determináns alakjában írhatjuk fel. Aszerint, hogy a Slater-determinánst milyen módon építjük fel az egyrészecke függvényekből, különféle HF közelítéseket kaphatunk:

- Egy térbeli pálya kétszer van betöltve  $\uparrow, \downarrow$  spinekkel. (RHF, Restricted HF közelítés)
- Ugyanazokból a térbeli pályákból felépített de több determinansból állítjuk elő a megfelelő spin–kvantumszámú állapotot (ROHF, Restricted Openshell HF közelítés)
- Az egyrészecke hullámfüggvények spinor komponenseire nincs megszorítás. (UHF, Unrestricted HF közelítés) Az UHF megoldások nem feltétlenül sajátállapotai az  $S^2$  operátornak! (u.n. spin kontamináció)

További vizsgálódásaink során szorítkozzunk az RHF közelítésre, tehát minden térbeli pályát kétszer töltünk be az ”up” és ”down” elektron párokkal és tételezzük fel, hogy az egyrészecke hullámfüggvények ortonormáltak. A rendszer energiáját, vagyis a Hamilton operátor Slater determinánsokra vett átlagértékét a következő módon számíthatjuk:

$$\begin{aligned}
E_{RHF} &= 2 \sum_i^{N/2} \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + \underbrace{2 \sum_{i,j}^{N/2} \int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_j(r') \phi_i(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{\text{Hartree tag}} \\
&\quad - \underbrace{\sum_{i,j}^{N/2} \int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_i(r') \phi_j(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{\text{Exchange tag}} \quad (13)
\end{aligned}$$

ahol  $\phi_i(r)$  az egyrészeske hullámfüggvényeket jelöli, az összegzés pedig a betöltött pályákra vonatkozik. Ha bevezetjük a  $\rho_{el}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$  elektronsűrűséget, az energia kifejezés második tagja, amelyet Hartree tagként neveztünk el, így írható:

$$E_{Hartree} = 2 \sum_i \langle \phi_i | V_H | \phi_i \rangle, \quad V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_{el}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (14)$$

A Hartree tag az elektronok mozgását írja le saját a töltéssűrűségük által létrehozott Coulomb térükben. A harmadik u.n. kicserélődési, vagy exchange tag a sokelektronos hullámfüggvény antiszimetrikusságának a következménye. Vegyük észre, hogy a Hartree tagban az elektronok önmagukkal is kölcsönhatnak, de ezt a kölcsönhatást a kicserélődési tag megfelelő járuléka éppen kiejti, vagyis a Hartree-Fock elméletben nincs önkölcsönhatás. A Hartree-Fock egyenleteket a 13 számú energia kifejezés  $\phi_i^*$  szerinti variálásával kapjuk:

$$\begin{aligned}
h\phi_i(r) + \underbrace{2 \sum_j^{N/2} \int \frac{\phi_j^*(r') \phi_j(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'}_{\text{Hartree potenciál}} \phi_i(r) - \underbrace{\sum_j^{N/2} \int \frac{\phi_j^*(r') \phi_i(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(r) d^3r'}_{\text{Nem lokális exchange}} = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (15)
\end{aligned}$$

A  $F_x(r, r') = \sum_j^{N/2} \int \frac{\phi_j^*(r') \phi_j(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'$  magfüggvény bevezetésével a Hartree-Fock egyenletet a következőképpen írhatjuk:

$$h\phi_i(r) + V_H(r)\phi_i(r) + \int F_x(r, r')\phi_i(r')d^3r' = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (16)$$

A Hartree-Fock módszer tehát egy integro-differenciál egyenletre vezet, amelyet megfelelő bázison történő kifejtés után önkonzisztens módon kell megoldanunk.

A 15 számú HF egyenletben fellépő  $\varepsilon_i$  Lagrange multiplikátorok a  $\phi_i(r)$  ortonormáltóságára vonatkozó kényszer miatt jelennek meg. Segítségükkel a rendszer energiája egyszerűbben is felírható. Az 15 számú egyenlet mindkét oldalát beszorozva  $\phi_i$ -vel és összegezve az  $i$  index szerint:

$$\begin{aligned} \sum_i \varepsilon_i &= \sum_i \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + 2 \sum_{i,j}^{N/2} \int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_j(r') \phi_i(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ &- \sum_{i,j}^{N/2} \int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_i(r') \phi_j(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (17)$$

Kifejezve az egyelektromos tagot vagy a kételektronos tagokat az  $\varepsilon_i$  Lagrange multiplikátorokkal a teljes energiára a következő kifejezések adódnak:

$$E_{RHF} = \sum_i^{N/2} (\varepsilon_i + \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} E_{RHF} &= 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_j(r') \phi_i(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ &+ \sum_{i,j}^{N/2} \int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_i(r') \phi_j(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (19)$$

Az  $\varepsilon_i$  Lagrange multiplikátoroknak fizikai jelentést is tulajdoníthatunk. Rögzítsük a  $\phi_i$  egyrészescke hullámfüggvényeket és távolítsunk el egy elektront a  $k$ -ik pályáról. Ekkor a két rendszer RHF energiájának a különbsége, vagyis az ionizációs potenciál HF közelítésben, a következő lesz:

$$\begin{aligned} E_{RHF}(k) - E_{RHF} &= \langle \phi_k | h | \phi_k \rangle - 2 \sum_j \int \frac{\phi_k^*(r) \phi_j^*(r') \phi_k(r) \phi_j(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \sum_j \int \frac{\phi_k^*(r) \phi_j^*(r') \phi_j(r) \phi_k(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\varepsilon_k \end{aligned} \quad (20)$$

Hasonló eredményre vezet, ha plusz egy elektront helyezünk el egy betöltetlen  $\phi_l$  pályán. Ez a Koopmans tétel, amely szerint HF közelítésben a HF energia variálásakor fellépő  $\varepsilon_i$  Lagrange multiplikátorok az ionizációs energiával illetve elektron affinitással egyeznek meg.

A 15 egyenletet a következő rövid formában is írhatjuk:  $F|\phi_k \rangle = \varepsilon_k|\phi_k \rangle$  amelyben  $F$  a Fock operátort jelöli. A Fock operátor  $\phi_k$ -ban nem lineáris egyrészecske integro-differenciál operátor. A 15 HF egyenletek megoldása iteratív módon lehetséges. (SCF, SelfConsistent Field) Az elektron korreláció figyelembe vételére alkalmazzunk perturbáció számítást.

$$H = \underbrace{H - F}_{H_1} + \underbrace{F}_{H_0} \quad (21)$$

A HF egyenleteket megoldva  $H_0$  saját állapotait elő tudjuk állítani. Az alapállapot energiájához az első rendű korrekció:

$$E^1 = \langle \Phi_0 | H - F | \Phi_0 \rangle$$

eltűnik.  $\Phi_0$  a HF egyenletek sajátállapotaiból felépített Slater determinást jelöli. Egyszerűen megmutatható, hogy  $H - F$  mátrixeleme az alapállapot és egy tetszőleges egyszerűen gerjesztett állapot között eltűnik.

$$\langle \Phi_0 | H - F | \Phi_j^k \rangle = 0$$

Az előzőekben tárgyalt összefüggéseket a Brillouin tétel foglalja össze, a Hamilton operátor előző felosztása szerint végzet Rayleigh-Schrödinger perturbáció számítást pedig Moller-Plesset (MP) perturbáció számításnak nevezük.

Alkalmazzuk a HF közelítést a szabadelektron modellre. Avégett, hogy elkerüljük az elektronok közötti Coulomb taszításból eredő divergenciát, feltételezzük, hogy a szabad elektronok homogén pozitív töltésfelhőben, úgy nevezett jelliumban, mozognak. Az energia Hartree tagja, a pozitív felhő Coulomb energiája és az elektronok és a jellium kölcsönhatása kioltják egymást:

$$\begin{aligned} E_C &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{el}(r)\rho_{el}(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int \frac{\rho_{el}(r)\rho_+(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_+(r)\rho_+(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{(\rho_{el}(r) - \rho_+(r))(\rho_{el}(r') - \rho_+(r'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

A rendszer szimmetriája miatt az egyrészecske hullámfüggvények továbbra is síkhullámok lesznek de a hozzájuk tartozó egyrészecske energiák módosulnak a kicszerélődési tag miatt. A 15 számú HF egyenleteket balról beszorozva  $\phi_i$ -vel megkaphatjuk az  $\varepsilon_i$  ionizációs potenciálokat, amennyiben  $i$  betöltött pályát jelöl, vagy elektron affinitásokat, amennyiben  $i$  betöltetlen részecske



indexe.  $\phi_i$  és  $\phi_j$  helyére  $\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ -et és  $\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'}$ -t írva megkaphatjuk a szabadelektron modell kvázirészecske energiáit:

$$\begin{aligned}\varepsilon(k) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{V} \int^{k_F} d^3 k \int d^3 r d^3 r' \frac{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{V} \int^{k_F} d^3 k \int d^3 r d^3 r' \frac{e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\end{aligned}\quad (23)$$

Bevezetve a  $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  helyettesítést az előző integrált a következőképpen írhatjuk át:

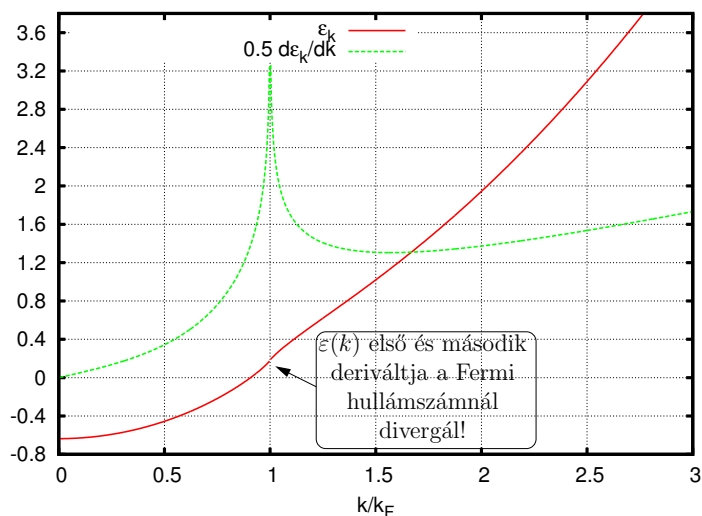
$$\begin{aligned}\varepsilon(k) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{(2\pi)^3} \int^{k_F} d^3 k \int d^3 \tilde{\mathbf{r}} \frac{e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\tilde{\mathbf{r}}}}{\tilde{r}} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{(2\pi)^2} \int^{k_F} d^3 k \int_0^\infty \tilde{r} d\tilde{r} \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta e^{i|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|\tilde{r}\cos(\theta)} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{(2\pi)^2} \int^{k_F} d^3 k \int_0^\infty \tilde{r} d\tilde{r} \int_{-1}^1 dz e^{i|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|\tilde{r}z} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2\pi^2} \int^{k_F} d^3 k \int_0^\infty d\tilde{r} \frac{\sin(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|\tilde{r})}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|}\end{aligned}$$

Felhasználva, hogy az  $\int_0^\infty \sin(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|\tilde{r}) = \frac{1}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|}(1 - \cos(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|\tilde{r}))$  tagból a második, gyorsan oszcilláló tagot elhanyagolhatjuk,

$$\begin{aligned}\varepsilon(k) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{k_F} k'^2 dk' \frac{1}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} dz \int_0^{k_F} k'^2 dk' \frac{1}{k'^2 + k^2 - 2k'kz} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{\pi} \int_0^{k_F} k' dk' \frac{1}{k} \ln \left| \frac{k + k'}{k - k'} \right|\end{aligned}\quad (24)$$

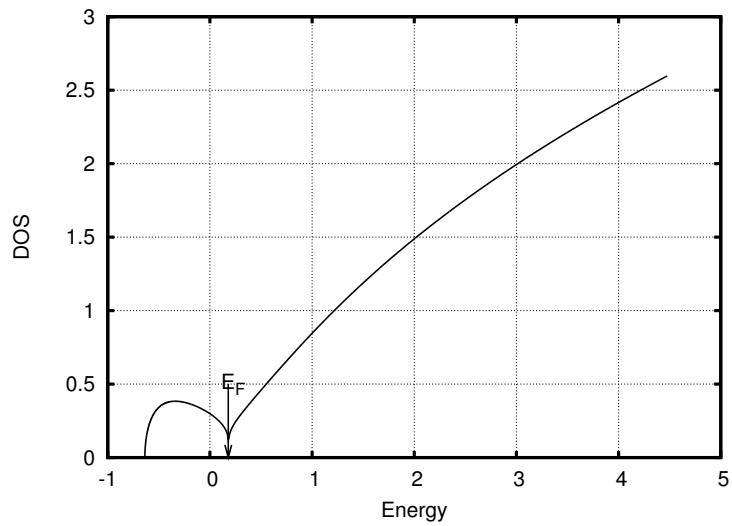
Az utolsó integrál elvégzése után a szabadelektron kvázirészecske energiára a következő kifejezést kapjuk:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{k_F}{\pi} \left( 1 + \frac{1 - y^2}{2y} \ln \left| \frac{1 + y}{1 - y} \right| \right), \quad y = \frac{k}{k_F} \quad (25)$$



Szabad elektron modell energiája HF közelítésben a hullámszám függvényében.

Az energia kifejezést megvizsgálva megállapíthatjuk, hogy a Fermi hullámszámnál az energia hullámszám szerinti első és második deriváltja divergál, ami semmiképpen nem tekinthető biztató előjelnek. Tudjuk, hogy a fémek számos tulajdonságáért, pl. a vezetési jelenségekért, éppen az energetikailag a Fermi nivó környékén lévő elektronok a felelősek. Ennek a divergenciának mindenképpen meg kellene jelennie a szabadelektron jellegű fémek, pl. alkáli fémek, fajhőjében és vezetési tulajdonságaiban, hiszen a sáenergia hullámszám szerinti második deriváltja éppen az effektív tömeg tenzor inverzét adja. A valóságban ennek azonban semmi jelét nem látjuk. A fellépő divergenciák a HF kicserélődési energia hosszútávú viselkedésének a következménye.



Szabad elektron állapotsűrűsége.

### 3 Bevezetés a sűrűség funkcionál elméletbe

Egy állapot hullámfüggvényének ismeretében az állapot összes jellemzője meghatározható. A hullámfüggvény azonban redundánsan tartalmazza az információkat az adott állapotról. Fizikailag mérhető mennyiség az állapothoz tartozó sűrűség, ezt ismerve, elvileg szintén minden tulajdonság meghatározható kellene, hogy legyen. Egy stacionárius állapot egyik legfontosabb jellemzője az energiája. A sűrűségfunkcionál elmélet a rendszer alapállapotára vonatkozóan fogalmaz meg állításokat. Az elmélet alapját a Hohenberg–Kohn tétel képezi.

A kölcsönható rendszer Hamilton operátorát a következőképpen adhatjuk meg:

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}_T - \underbrace{\sum_{i,p} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p|}}_V + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_W \quad (26)$$

tömören összefoglalva:

$$H = T + V + W \quad (27)$$

A  $V$  külső potenciál egy fázisfaktor erejéig egyértelműen meghatározza a rendszer hullámfüggvényét:

$$(T + V + W)\Psi = E\Psi. \quad (28)$$

A hullámfüggvényből egyértelműen következik az elektron sűrűség:

$$\rho(r) = \int \Psi^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N) d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N \quad (29)$$

A Hohenberg–Kohn tétel szerint ez az állítás visszafelé is igaz: adott alapállapotú elektron sűrűséghez csak egyetlen, egy állandó erejéig meghatározott külső potenciál tartozhat. Az állítást indirekt módon bizonyítjuk be. Tételizzük fel, hogy ugyanahhoz az alapállapotú sűrűséghez két különböző külső potenciál tartozik:  $\rho(r) \Rightarrow V, V'$ . A  $V$  és  $V'$  *prime* potenciálokhoz rendre a  $\Psi, \Psi^{prime}$  alapállapotú hullámfüggvények tartoznak. A Ritz variációs elvből nyilvánvalóan következik:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' - V' + V | \Psi' \rangle = E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \quad (30)$$

Miután a  $V$  és  $V'$  *prime* potenciálokhoz a feltételezés szerint ugyanaz a sűrűség tartozik, az utolsó tagot a következő formában is felírhatjuk:

$$\langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle = \int \rho(r) (v(r) - v'(r)) d^3r \quad (31)$$

Az előző 30 egyenletet így foglalhatjuk össze:

$$E < E' + \int \rho(r)(v(r) - v'(r))d^3r \quad (32)$$

Hasonlóan járhatunk el  $H'$  alapállapota esetén is:

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle = E - \int \rho(r)(v(r) - v'(r))d^3r \quad (33)$$

Az 30 és az 33 számú egyenleteket összeadva nyilvánvaló ellentmondásra jutunk:

$$E + E' < E + E' \quad (34)$$

Tehát a sűrűség és a külső potenciál között bijektív kapcsolat áll fenn. A következőekben azt mutatjuk meg, hogy az alapállapoti sűrűség minimalizálja a  $E[\rho(r)]$  teljes energia funkcionált. A gondolatmenet nemdegenerált alapállapot esetén érvényes, de létezik a tétel kiterjesztése degenerált esetre is. Tekintsük azokat a  $\Psi$  hullámfüggvényeket, amelyek ugyanazt a  $\rho(r)$  sűrűséget állítják elő. Vezessük be az u.n. Levy–Lieb funkcionált, amely minimalizálja a kinetikus energiát és az elektronok közötti kölcsönhatást:  $F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle$ . A teljes energia funkcionált a következőképpen írhatjuk fel:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (35)$$

A variációs elv értelmében ennek a funkcionálnak annál a sűrűségnél lesz minimuma, amelyet éppen az alapállapoti hullámfüggvény állít elő. Természetesen a sűrűség mindenütt pozitív kell, hogy legyen, valamint az integráljának a részecskeszámot kell visszaadnia. Ezt a feltételt a funkcionál minimalizálásakor egy Lagrange multiplikátor segítségével vehetjük figyelembe. A minimalizálandó funkcionál tehát a következő:

$$E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)d^3r \quad (36)$$

A kifejezés funkcionál deriváltjának el kell tünnie a minimumban:

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (37)$$

A  $\mu$  Lagrange multiplikátor jelentése nem más, mint a kémiai potenciál. Az energia funkcionál deriváltjának tehát allandónak kellene lennie. Ez a feltétel a konkrét funkcionálok esetén általában nem teljesül.

Az energia közvetlenül a sűrűség szerinti variálását ritkán alkalmazzuk, helyette a Kohn és Sham által javasolt procedúrát alkalmazzuk. Keressük a sűrűséget a  $\rho(r) = \sum_i \phi_i^*(r)\phi_i(r)$  alakban, ahol  $i$  index a betöltött pályákon fut végig. A kölcsönható rendszer kinetikus energiáját közelítsük a  $\phi_i$  független részecskék kinetikus energiájával:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^*(r)\Delta\phi_i(r)d^3r \quad (38)$$

A rendszer enrgiafunkcionálját a következő alakban keressük:

$$E[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^*(r)\Delta\phi_i(r)d^3r + \int \rho(r)v(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}d^3rd^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (39)$$

Mellékfeltételként elegendő kirónunk, hogy a  $\phi_i$  egyrészecske függvények ortonormált rendszer alkossanak. Ebben az esetben a sűrűség mindenütt pozitív és integrálja a részecske számot adja. Az 39 számú egyenlet variálása az előző mellékfeltétellel a következő u.n. Kohn–Sham egyenletre vezet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi_i(r) + (v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r))\phi_i(r) = \lambda_i\phi_i(r), \quad (40)$$

ahol

$$v_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}d^3r', \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}$$

az elektronfelhő elektrosztatikus potenciálja, a Hartree potenciál és a kicserélődési–korrelációs energia sűrűség szerinti funkcionál deriváltja.

Ahhoz, hogy a gyakorlatban is alkalmazható módszert kapjunk, valamilyen feltételezéssel kell élnünk a kicserélődési–korrelációs energiáról. Az egyik leggyakrabban alkalmazott közelítés, a lokális sűrűség közelítés (Local Density Approximation, LDA). Ebben a közelítésben a szabadelektron gáz megoldásából indulunk ki.

Legyen az elektrongáz egységnyi térfogatra eső kicserélődési–korrelációs energiája  $E(\rho_0)/V = \rho_0\varepsilon(\rho_0)$ , ahol  $\rho_0$  az elektron sűrűség  $\varepsilon(\rho_0)$  pedig az egy elektronra eső energia. A teljes rendszer kicserélődési–korrelációs energiája nyilvánvalóan:  $E = \int d^3r\rho_0\varepsilon(\rho_0)$ . A lokális sűrűség közelítésben a kicserélődési–korrelációs energiát úgy származtatjuk a szabad elektron modell energiájából, hogy az elektrongáz sűrűsége helyére az adott helyen vett

sűrűséget írjuk be:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon(\rho(r))d^3r . \quad (41)$$

Az LDA kicserélődési–korrelációs energia funkcionál meghatározásához tehát ismernünk kell a homogén elektron gáz  $\varepsilon(\rho_0)$  energia sűrűségét minden  $\rho_0$  sűrűség esetén. Először vizsgáljuk meg a problémát Hartree–Fock közelítésben. Ebben az esetben persze nem beszélhetünk korrelációs energiáról, hiszen azt éppen a pontos energia és a Hartree-Fock energia közötti energia különbségként definiáljuk. Az elektronok sűrűségét egyszerűen meghatározhatjuk a  $k_F$  Fermi hullámszámból, ez nem más, mint a Fermi gömb térfogata:

$$\rho_0 = 2\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{4}{3}\pi k_f^3 \quad (42)$$

vagyis  $k_F = (3\pi^2\rho_0)^{1/3}$ . Az egy elektronra eső kicserélődési energiát az 25 számú egyenlet  $k$  szerinti integrálásával nyerhetjük:

$$\varepsilon_x = \frac{3}{2\pi}k_F = \frac{3}{2\pi}(3\pi^2\rho_0)^{1/3} \quad (43)$$

A térfogategységre eső kicserélődési energia tehát a következő alakú lesz:

$$E_x(\rho_0) = \frac{3}{2\pi}(3\pi^2\rho_0)^{1/3}\rho_0 , \quad (44)$$

a lokális sűrűség közelítésben a kicserélődési energia és potenciál így írható:

$$E_x[\rho(r)] = \int \frac{3}{2\pi}(3\pi^2\rho(r))^{1/3}\rho(r)d^3r \quad (45)$$

$$\frac{\delta E_x[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \frac{2}{\pi}(3\pi^2\rho(r))^{1/3} . \quad (46)$$

A kicserélődési potenciál, amint láttuk a sűrűség 1/3-ik hatványával arányos, ez a tag jelen lesz minden LDA potenciálban. Ha pontosabb potenciálra van szükségünk, akkor a szabadelektron problémát kell pontosabban megoldanunk. Egyik lehetőség a perturbációszámítás, bizonyos diagrammok felösszegzése, vagy az u.n. Random Phase Approximation (RPA) [1] vagy megoldhatjuk a modellt numerikusan kvantum Monte Carlo eljárás segítségével [2, 3]. Mindkét esetben a szabadelektron gáz energiáját fitteljük egy megfelelően választott függvény alakkal. A parametrizált energia–sűrűség függvény funkcionál deriváltjából meghatározhatjuk a kicserélődési–korrelációs potenciált.

## 3.1 A lokális sűrűség közelítés kiterjesztései

### 3.1.1 LSDA

Mindeddig nem szerepelt explicit módon az elektron spinje okoskodásainkban. Tételezzük fel, hogy a kicserélődési–korrelációs energia nem csak a sűrűségtől, hanem a spin sűrűségtől is függ:

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) d^3r \quad (47)$$

A  $\rho_{\uparrow}(r)$  és  $\rho_{\downarrow}(r)$  spinsűrűségek helyett vezessük be ezek összegét és különbségét, vagyis a teljes sűrűséget és a mágnesezettséget.

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r), \quad m(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (48)$$

A sűrűséget és a mágnesezettséget a spin független alakhoz hasonló alakban keressük:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{i \in occ} (\phi_{i\uparrow}^*(r) \phi_{i\uparrow}(r) + \phi_{i\downarrow}^*(r) \phi_{i\downarrow}(r)), \\ m(r) &= \sum_{i \in occ} (\phi_{i\uparrow}^*(r) \phi_{i\uparrow}(r) - \phi_{i\downarrow}^*(r) \phi_{i\downarrow}(r)) \end{aligned} \quad (49)$$

Spinor jelölésmódban a következő formában adhatjuk meg:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \begin{pmatrix} \phi_{i\uparrow}^*(r) \\ \phi_{i\downarrow}^*(r) \end{pmatrix} \mathbb{I} \begin{pmatrix} \phi_{i\uparrow}(r) \\ \phi_{i\downarrow}(r) \end{pmatrix} \\ m_z(r) &= \begin{pmatrix} \phi_{i\uparrow}^*(r) \\ \phi_{i\downarrow}^*(r) \end{pmatrix} \sigma_z \begin{pmatrix} \phi_{i\uparrow}(r) \\ \phi_{i\downarrow}(r) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (50)$$

, ahol  $\mathbb{I}$  a kétdimenziós egységmátrixot,  $\sigma_z$  pedig a megfelelő Pauli mátrixot jelöli. A Kohn-Sham egyenleteket a 39 számú teljes energia kifejezés  $\phi_{i\uparrow}^*$  és  $\phi_{i\downarrow}^*$  szerinti funkcionál deriválással nyerjük:

$$\left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \right) \mathbb{I} + B_{xc} \sigma_z \right) \begin{pmatrix} \phi_{i\uparrow}(r) \\ \phi_{i\downarrow}(r) \end{pmatrix} = \lambda_i \begin{pmatrix} \phi_{i\uparrow}(r) \\ \phi_{i\downarrow}(r) \end{pmatrix}, \quad (51)$$

ahol a kicserélődési–korrelációs potenciál és a  $B_{xc}$  kicserélődési tér a kicserélődési–korrelációs energia sűrűség és mágnesezettség szerinti deriváltjai:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r), m(r)]}{\delta \rho(r)} \quad B_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r), m(r)]}{\delta m(r)} \quad (52)$$



## 3.2 Teljes energia

A rendszer teljes energiáját a 39 számú egyenlet segítségével határozhatjuk meg. A hullámfüggvény variálása során fellépő Lagrange multiplikátorok felhasználásával azonban numerikus szempontból kedvezőbb formulát származtathatunk a rendszer energiájára. A 40 számú egyenlteket balról skalárisan szorozva a megfelelő Kohn–Sham pályákkal és összegezve a betöltött pályákra kifejezhetjük a kinetikus energiát:

$$-\int \phi_j^*(r) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi_i(r) d^3r = \sum_{i \in occ.} \lambda_i - \int v(r) \rho(r) d^3r - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' - \int v_{xc}(r) \rho(r) d^3r \quad (53)$$

Behelyettesítve a 39 egyenletbe a következő kifejezést kapjuk a teljes energiára:

$$E = \sum_{i \in occ.} \lambda_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int (\varepsilon_{xc}(\rho(r)) - v_{xc}(r)) \rho(r) d^3r \quad (54)$$

LSDA közelítésben az előző képlet kiegészül a kicsrelődési teret tartalmazó taggal:

$$E = \sum_{i \in occ.} \lambda_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int (\varepsilon_{xc}(\rho(r)) - v_{xc}(r)) \rho(r) d^3r - \int \mathbf{B}(r) \mathbf{m}(r) d^3r \quad (55)$$

ahol

$$m(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (56)$$

### 3.2.1 Önkölcsönhatás korrekció (Self Interaction Correction, SIC)

A lokális sűrűség közelítés egyik hiányossága, hogy az elektronok önmagukkal való kölcsönhatását is magában foglalja. Amennyiben a hullámfüggvény delokalizált ez nem okoz nagy hibát, hiszen ekkor a az adott hullámfüggvény járuléka a sűrűséghez kicsiny az adott helyen. Ha azonban a hullámfüggvény lokalizált, mint pl. kovalens kötések vagy  $f$ -elektronok esetén, az önkölcsönhatás jelentős hibát okoz. A Hartree potenciálból egyszerűen kiküszöbölhetjük egy adott hullámfüggvény járulékát:

$$v_{H,SIC}^i = \int \frac{\rho(r') - |\phi_i(r')|^2}{|r-r'|} d^3r' \quad (57)$$

Az önkölcsönhatás megjelenik a kicserélődésben is. Gondoljunk egy He atomra. Alap állapotban nincsen kicserélődés a két elektronja között, míg LDA közelítésben lesz kicserélődési korrelációs potenciál, amely ugyan részben kompenzálja az elektronok önmagukkal vett Coulomb kölcsönhatását – hasonlóan a Hartree–Fock közelítéshez, de ezen felül marad járuléka a kicserélődéshez is. Hasonlóan korrigálhatjuk az kicserélődési korrelációs energiát is:

$$E_{xc} = \int \sum_{i \in occ} |\phi_i(r)|^2 \varepsilon_{xc}(\rho(r)) - |\phi_i(r)|^2 d^3r \quad (58)$$

Spin polarizált esetben Perdew és Zunger [4] javaslatára a következő képpen módosítjuk :

$$E_{xc}^{SIC}[\rho(r)_\uparrow, \rho(r)_\downarrow] = E_{xc}[\rho(r)_\uparrow, \rho(r)_\downarrow] - \sum_{j\sigma} E_{xc}[|\phi_{j\sigma}(r)|^2, 0] \quad (59)$$

Mint láthatjuk az önkölcsönhatást kiküszöbölő módszerek pályafüggő potenciálokat eredményeznek, amely meglehetősen megnöveli az eljárás numerikus igényeit. A pályafüggő formalizmus különösen megnehezíti a nem hullámfüggvényeken alapuló módszerek, mint pl. a KKR módszer, önkölcsönhatás korrekcióját, habár napjainkban jelent meg néhány új eljárás leírása a probléma kiküszöbölésére [5].

## References

- [1] (Barth, Hedin, J. Phys. C **5** 1629 (1972))
- [2] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980),
- [3] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- [4] J.P. Perdew and A. Zunger Phys. Rev. **B 23**, 5048 (1981)
- [5] M. Lüders, A. Ernst, M. Däne, Z. Szotek, A. Svane, D. Ködderitzsch, W. Hergert, B. L. Györffy, and W. M. Temmerman Phys. Rev. **B 71**, 205109 (2005)