Atomová výstavba rozlehlých systémů, j. s. r. 2019/2020

III.3: Projevy Coulombovské interakce v mnohaelektronových systémech (pracovní verze)

## III.3.1 Hamiltonián vyjádřený pomocí operátoru elektronové hustoty a hustoty jader

$$H = T_e + T_j + V_{e-j} + V_{e-e} + V_{j-j} \tag{1}$$

Zanedbáme $T_j$, tj. budeme uvažovat o „zmrazených" jádrech.

- $V_{e-j}$

$$V_{e-j} = -\sum_{ij} \frac{Z_j e'^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \,, \tag{2}$$

kde

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_j \frac{Z_j e'^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \tag{3}$$

je potenciál od jader, v dalším *vnější potenciál*, a

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \tag{4}$$

je *operátor elektronové hustoty* v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}$. O platnosti rovnice 2 se můžeme snadno přesvědčit integrací. Střední hodnotu operátoru $\hat{n}(\mathbf{r})$,

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \,, \tag{5}$$

nazýváme *elektronová hustota.*

Výraz na pravé straně rovnice 2 můžeme dále upravit s využitím vzorce pro hustotu jader $n^+(\mathbf{R})$:

$$n^+(\mathbf{R}) = \sum_j Z_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \,. \tag{6}$$

Dostaneme

$$V_{e-j} = -\int d\mathbf{r} d\mathbf{R} \frac{\hat{n}(\mathbf{r}) n^+(\mathbf{R}) e'^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \,. \tag{7}$$

- $V_{e-e}$

$$\begin{aligned} V_{e-e} &= \frac{1}{2} \sum_{ij\,, i\neq j} \frac{e'^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e'^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{ij\,, i\neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) = \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e'^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[ \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e'^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{n}(\mathbf{r}) \left\{ \hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\} \end{aligned} \tag{8}$$

- $V_{j-j}$

$$V_{j-j} = \frac{1}{2} \sum_{ij\,, i\neq j} \frac{Z_i Z_j e'^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \frac{e'^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} n^+(\mathbf{R}) \left\{ n^+(\mathbf{R}') - \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right\} \tag{9}$$

Druhý člen v závorce souvisí s vynecháním „selfinterakce". V modelech, kde je diskretní hustota jader nahrazena spojitou funkcí (např. model želé), se tento člen neuplatní.

III.3.2 Přiblížení středního pole, odůvodnění Sommerfeldova modelu

Zatím máme jen jinak zapsaný přesný hamiltonián systému. Nyní přistoupíme k přiblížením. Nejprve upravíme výraz

$$\hat{n}(\mathbf{r})\left\{\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right\} \tag{10}$$

vystupující v rovnici 8. Operátor $\hat{n}(\mathbf{r})$ můžeme zapsat jako součet jeho střední hodnoty $n(\mathbf{r})$ a operátoru odchylky $\delta n(\mathbf{r}) = \hat{n}(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})$:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})\,. \tag{11}$$

Po dosazení do výrazu 10 dostaneme

$$n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}') + \delta n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + \delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}') - \hat{n}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,. \tag{12}$$

Zanedbáme čtvrtý výraz („součin fluktuací") a pátý výraz. Za chvíli uvidíme, že toto zanedbání je ekvivalentní Hartreeho aproximaci neboli aproximaci středního pole. Zůstane nám výraz

$$n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}') + \delta n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')\,. \tag{13}$$

Operátory odchylek nyní vyjádříme pomocí $\hat{n}$ a $n$ a dostaneme

$$-n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + \hat{n}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}')\,. \tag{14}$$

$$\begin{aligned} V_{e-e} \to -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}n(\mathbf{r}')\hat{n}(\mathbf{r}) = \\ = -E_{\text{elst}} + \int d\mathbf{r} v_H(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) = -E_{\text{elst}} + \sum_i v_H(\mathbf{r}_i)\,, \end{aligned} \tag{15}$$

kde $E_{\text{elst}}$ je klasický výraz pro elektrostatickou energii oblaku náboje s hustotou $n(\mathbf{r})$,

$$E_{\text{elst}} = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')\,, \tag{16}$$

a $v_H$ je odpovídající Hartreeho potenciál,

$$v_H = \int d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}n(\mathbf{r}')\,. \tag{17}$$

Dostáváme jednočásticovou úlohu s potenciálem $v_H$. Jde o Hartreeho aproximaci (s fyzikálně nesprávným započtením selfinterakce). Na každý elektron působí potenciál od celkové elektronové hustoty, tj. střední pole.

Všimněme si nyní toho, jak vypadá v uvedeném přiblížení celkový hamiltonián. S využitím vztahů 2,9 a 15 dostaneme pro spojité rozdělení kladného náboje

$$H \to T_e + \int d\mathbf{r}\left[v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r})\right]\hat{n}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\left[-n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + n^+(\mathbf{R})n^+(\mathbf{R}')\right]. \tag{18}$$

Pro model želé máme $n(\mathbf{r}) = n$, $n^+(\mathbf{R}) = n^+$ a $n = n^+$. Je hned vidět, že obě hranaté závorky budou rovny nule, $H \to T_e$ a elektrony se chovají jako volné částice, tj. Sommerfeldův model.

III.3.3 Přesný výraz pro celkovou energii a redukované veličiny

V tomto odstavci se zase vrátíme k přesnému hamiltoniánu (bez $T_j$) a vyjádříme jeho střední hodnotu - celkovou energii systému. S využitím vztahů 2 a 8 obdržíme

$$E_{\rm tot} = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = \langle T_e\rangle + \left\langle \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})\right\rangle +$$

$$\left\langle \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\hat{n}(\mathbf{r})\left\{\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right\}\right\rangle + V_{j-j}\,, \tag{19}$$

kde $\langle A\rangle$ značí $\langle\Psi|A|\Psi\rangle$. Vzhledem k tomu, že se středování dotýká pouze operátoru $\hat{n}(\mathbf{r})$, dostaneme

$$E_{\rm tot} = \langle T_e\rangle + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\left\langle\hat{n}(\mathbf{r})\left\{\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right\}\right\rangle + V_{j-j}\,. \tag{20}$$

Můžeme psát

$$E_{\rm tot} = \langle T_e\rangle + E_1 + E_{\rm elst} + E_{xc} + V_{j-j}\,, \tag{21}$$

kde

$$E_1 = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \tag{22}$$

je energie interakce s vnějším potenciálem, $E_{\rm elst}$ je klasická část energie Coulombovské interakce (viz. r. 16) a $E_{\rm xc}$ je dodatečná (neklasická) část, tzv. *výměnná a korelační energie*:

$$E_{xc} = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\left[\left\langle\hat{n}(\mathbf{r})\left\{\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right\}\right\rangle - n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')\right]\,. \tag{23}$$

Definujme ještě *párovou korelační funkci* $n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, hustotu *výměnné a korelační díry* (nebo zkráceně výměnnou a korelační díru) $h_{\rm xc}(\mathbf{r}'/\mathbf{r})$ a hustotu výměnné a korelační energie $\epsilon_{\rm xc}(\mathbf{r})$ následovně:

$$n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \left\langle\hat{n}(\mathbf{r})\left\{\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right\}\right\rangle = \langle\sum_{ij\,,\,i\neq j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)\rangle\,, \tag{24}$$

$$h_{\rm xc}(\mathbf{r}'/\mathbf{r}) = \frac{n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} - n(\mathbf{r}')\,, \tag{25}$$

$$\epsilon_{\rm xc}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\left[\frac{n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} - n(\mathbf{r}')\right]\,. \tag{26}$$

Můžeme psát

$$E_{xc} = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})\int d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\left[\frac{n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} - n(\mathbf{r}')\right] = \tag{27}$$

$$= \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})\int d\mathbf{r}'\frac{e'^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}h_{\rm xc}(\mathbf{r}'/\mathbf{r}) = \tag{28}$$

$$= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) \,. \tag{29}$$

Veličiny $n(\mathbf{r})$, $n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ a $h_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}'/\mathbf{r})$ představují „výtažek" z vlnové funkce závislé na 3N argumentech, a mluvíme o nich proto jako o *redukovaných veličinách.* K fyzikálnímu významu.
• $n(\mathbf{r})$ ... hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}$.
• $n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ ... hustota pravděpodobnosti nalezení páru elektronů v místech s polohovými vektory $\mathbf{r}$ a $\mathbf{r}'$.
• $n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')/n(\mathbf{r})$ ... hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}'$ za předpokladu, že se v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}$ nachází elektron.
V rámci Hartreeho aproximace máme

$$\frac{n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} = n(\mathbf{r}')$$

v souladu s naprostou nezávislostí elektronů.
Při použití lepších aproximací vychází

$$\frac{n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} < n(\mathbf{r}') \,,$$

$$\frac{n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} \rightarrow n(\mathbf{r}') \;\text{ pro }\; |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty \,.$$

Párovou korelační funkci můžeme rozložit na čtyři členy odpovídající různým hodnotám spinů:

$$n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}') = n_2(\mathbf{r}\uparrow,\mathbf{r}'\uparrow) + n_2(\mathbf{r}\uparrow,\mathbf{r}'\downarrow) + n_2(\mathbf{r}\downarrow,\mathbf{r}'\uparrow) + n_2(\mathbf{r}\downarrow,\mathbf{r}'\downarrow) \,. \tag{30}$$

Jejich význam je intuitivně zřejmý.
• $h_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}'/\mathbf{r})$ ... rozdíl mezi hustotou pravděpodobnosti nalezení el. v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}'$ za předpokladu, že se v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}$ nachází elektron, a pravděpobností nalezení el. v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}'$ bez přívlastku. Dodatečná hustota, se kterou interaguje elektron s polohovým vektorem $\mathbf{r}$, v místě s polohovým vektorem $\mathbf{r}'$ (tato interpretace vychází z rovnice 28). Záporná hodnota odpovídá kladnému náboji.
Obecné vlastnosti $h_{\mathrm{xc}}$:
- $h_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}'/\mathbf{r}) \rightarrow 0$ pro $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty$;
- $\int d\mathbf{r}' h_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}'/\mathbf{r}) = -1$ a celkový náboj spojený s výměnnou a korelační dírou je tedy $|e|$. Kolem každého elektronu je oblast, ve které je hustota elektronů nižší než je její průměrná hodnota $n$. Právě proto mluvíme o „díře".
- S dírou souvisí snížení energie (elektron interaguje s efektivním kladným nábojem $-|e| h_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}'/\mathbf{r})$). Podstatný příspěvek ke kohezní energii.

### III.3.4 Výměnná a korelační díra v modelu želé, diskuse o vlastnostech v. a k. díry

Význam párové korelační funkce a výměnné a korelační díry osvětlí výsledky získané v rámci modelu želé. Na úrovni Hartreeovy-Fockovy aproximace, tj. výpočtů s jedním Slaterovým determinantem, dostaneme

$$\frac{n_2(\mathbf{r}\uparrow,\mathbf{r}'\uparrow)}{n} = \frac{n_2(\mathbf{r}\downarrow,\mathbf{r}'\downarrow)}{n} = n\left\{\frac{1}{4} - \frac{9}{4(k_F\rho)^6}\left[\sin(k_F\rho) - k_F\rho\,\cos(k_F\rho)\right]^2\right\}\,, \tag{31}$$

kde $\rho = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$, a

$$\frac{n_2(\mathbf{r}\uparrow,\mathbf{r}'\downarrow)}{n} = \frac{n_2(\mathbf{r}\downarrow,\mathbf{r}'\uparrow)}{n} = \frac{n}{4}\,. \tag{32}$$

Celkovou párovou korelační funkci dostaneme z rovnice 30 a

$$h_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) = -\frac{n}{2}\frac{9}{(k_F\rho)^6}\left[\sin(k_F\rho) - k_F\rho\,\cos(k_F\rho)\right]^2\,. \tag{33}$$

Uvedené výsledky jsou znázorněny na obrázku.

Diskuse

• Na úrovni aproximace Hartreeho a Focka se „vyhýbají” pouze elektrony se stejnými spiny. Máme jen „výměnnou díru”.

• Sofistikovanější výpočty popisující i korelace v pohybu elektronů s opačnými spiny výsledek pozmění: dochází ke „zmenšení” díry pro paralelní spiny a vzniku díry pro antiparalelní spiny. Stále je ale díra pro paralelní spiny „hlubší”. Elektrony s paralelními spiny se od sebe „drží dále” než elektrony s antiparalelními spiny.

Příklady k odstavcům III.2 a III.3.

1. (a) Odvoďte vzorec pro celkovou energii systému želé vyplývající z aproximace HF.
(b) Odhadněte, s využitím aproximace HF, pro jaké hodnoty parametru $r_s$ je základní stav želé feromagnetický.
Návod - viz 17. kapitola z učebnice Ashcrofta a Mermina.

2. Odvoďte vzorec 33.
Návod. Nejprve stanovte párovou korelační funkci pro vlnovou funkci ve tvaru Slaterova determinantu. Začněte u vzorce 24. Mezivýsledek pro kontrolu:

$$n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{ij\,,\,i\neq j}\sum_{\sigma_1,\sigma_2}\Big\{\psi_i^*(\mathbf{r},\sigma_1)\psi_j^*(\mathbf{r}',\sigma_2)\psi_i(\mathbf{r},\sigma_1)\psi_j(\mathbf{r}',\sigma_2) -$$
$$-\psi_i^*(\mathbf{r},\sigma_1)\psi_j^*(\mathbf{r}',\sigma_2)\psi_j(\mathbf{r},\sigma_1)\psi_i(\mathbf{r}',\sigma_2)\Big\}\,. \tag{34}$$

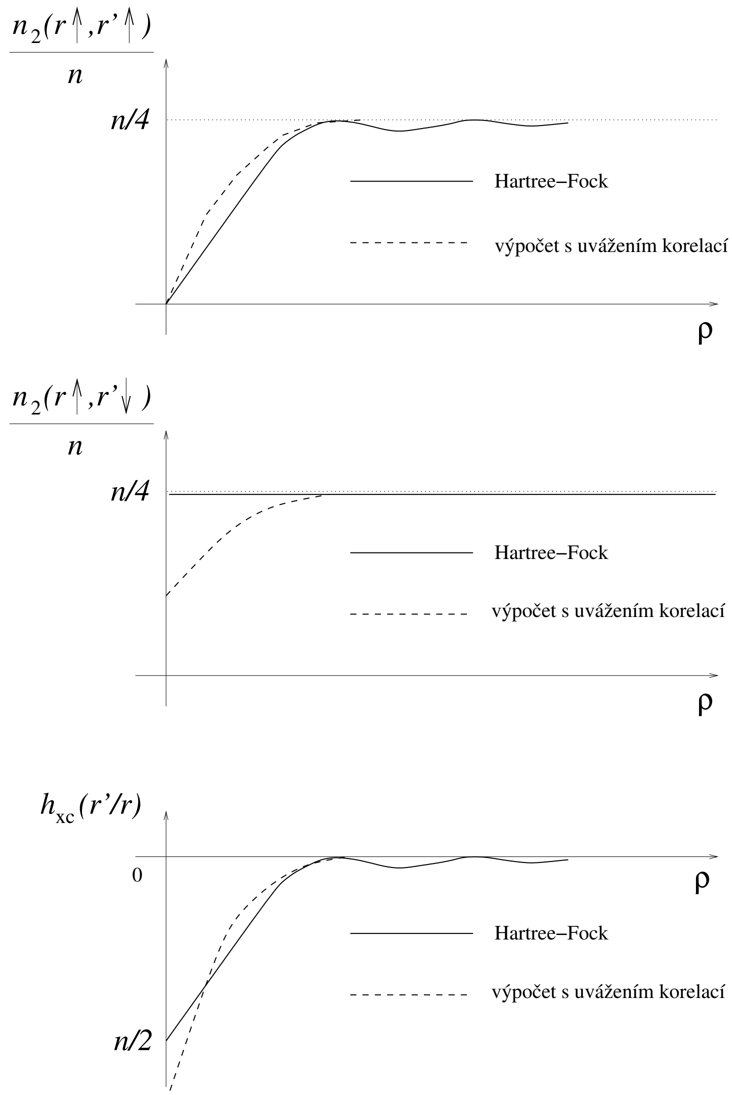
Pro

$$\psi_i(\mathbf{r},\sigma) = \phi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma) \tag{35}$$

jest

$$n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{ij\,,\,i\neq j}\Big[\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}') -$$
$$-\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}')\Big]\left|\sum_\sigma \chi_i^*(\sigma)\chi_j(\sigma)\right|^2\,. \tag{36}$$

Za jednoelektronové vlnové funkce pak dosaďte funkce $\psi(\mathbf{r},\sigma) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{kr}}\chi_{\uparrow/\downarrow}(\sigma)$; hodnoty $\mathbf{k}$ jsou přitom určeny periodickými okrajovými podmínkami a $|\mathbf{k}| < k_F$.




Obrázek 1: Schematické znázornění průběhu funkcí $n_2(\mathbf{r}\uparrow, \mathbf{r}'\uparrow)$, $n_2(\mathbf{r}\uparrow, \mathbf{r}'\downarrow)$ a $h_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}'/\mathbf{r})$ pro model želé.