

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΩΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

1. Εισαγωγή

Οι μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, οι ιδιότητες μεταφοράς κλπ., μπορούν να ερμηνευθούν με συνέπεια ξεκινώντας από την ηλεκτρονική δομή τους, η οποία είναι δυνατόν, τουλάχιστον κατ' αρχή, να υπολογιστεί με εφαρμογή των αρχών της κβαντικής μηχανικής. Έτσι, βρισκόμαστε ουσιαστικά αντιμέτωποι με το πρόβλημα της επίλυσης της εξίσωσης του Schrödinger (ή του Dirac στη σχετικιστική περίπτωση) για ένα δυναμικό που περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια (ηλεκτρόνια, πυρήνες ατόμων), τα οποία αποτελούν το υλικό. Συνεπώς, η πλήρης χαμιλτονιανή του συστήματος θα περιέχει τις κινητικές και δυναμικές ενέργειες των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, καθώς και την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειώσουμε ότι τα πράγματα απλοποιούνται σημαντικά αν αγνοήσουμε την επίδραση της κίνησης των πυρήνων στην κίνηση των ηλεκτρονίων. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως *αδιαβατική προσέγγιση* ή *προσέγγιση Born-Oppenheimer* και βασίζεται στο γεγονός ότι οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερες από τις ταχύτητες των πυρήνων σε ένα στερεό, λόγω της σχετικά πολύ μικρής μάζας τους. Έτσι λοιπόν μπορούμε να υποθέσουμε ότι, για μια δεδομένη διάταξη των πυρήνων σε θέσεις \mathbf{R}_n , τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση και να υπολογίσουμε τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων για μια συγκεκριμένη διάταξη των πυρήνων. Με άλλα λόγια θεωρούμε την κίνηση των ηλεκτρονίων και την κίνηση των θετικών πυρήνων με ατομικούς αριθμούς Z_n ανεξάρτητες μεταξύ τους. Οι υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής των υλικών συνήθως αγνοούν κατ' αρχήν την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωονίων στα πλαίσια της αδιαβατικής προσέγγισης.

Αν ξεκινούσε λοιπόν τώρα κάποιος να περιγράψει κβαντομηχανικά το πρόβλημα, θα απογοητευόταν αμέσως, και δικαιολογημένα. Η εξίσωση του Schrödinger που θα έπρεπε να λύσει (θέτουμε $4\pi\epsilon_0 = 1$)

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = 0 \quad (1)$$

εξαρτάται στην πιο αισιόδοξη περίπτωση από $\sim 10^{24}$ μεταβλητές θέσης \mathbf{r}_i και σπιν σ_i , ενώ η μορφή του δυναμικού που περιγράφει όλες τις δυνατές αλληλεπιδράσεις, δεν αφήνει περιθώρια για προφανείς απλοποιήσεις. Επομένως είναι αναγκαίο να προσφύγουμε σε προσεγγιστική επίλυση της Εξ.(1).

2. Αρχή μεταβολών των Rayleigh-Ritz

Θα περιγράψουμε με συντομία την τεχνική ελαχιστοποίησης με τη μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange, σε συστήματα που υπόκεινται σε περιοριστικούς συνδέσμους. Θεωρείστε για παράδειγμα μια συνάρτηση τριών μεταβλητών $f(x, y, z)$. Για να έχει αυτή η συνάρτηση ακρότατο πρέπει

$$\begin{aligned} \delta f = 0 &\Leftrightarrow \frac{\delta f}{\delta x} \delta x + \frac{\delta f}{\delta y} \delta y + \frac{\delta f}{\delta z} \delta z = 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{\delta f}{\delta x} = \frac{\delta f}{\delta y} = \frac{\delta f}{\delta z} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (2)$$

Συχνά όμως, σε φυσικά προβλήματα, οι μεταβλητές x, y, z συνδέονται μεταξύ τους και δεν είναι ανεξάρτητες. Είναι τότε κατ' αρχή δυνατό να χρησιμοποιήσουμε τις εξισώσεις που περιγράφουν αυτούς τους περιοριστικούς συνδέσμους για να αναχθούμε σε μικρότερο αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών. Μια εναλλακτική τεχνική, που μπορεί να εφαρμοστεί όταν η μέθοδος περιορισμού του αριθμού των μεταβλητών είναι δύσκολη ή ανεπιθύμητη, είναι η χρήση πολλαπλασιαστών

Lagrange. Έστω $\varphi(x, y, z) = 0$ μια εξίσωση συνδέσμου. Προφανώς τότε μπορούμε να γράψουμε

$$\delta(f - \lambda\varphi) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)\delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)\delta y + \left(\frac{\partial f}{\partial z} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)\delta z = 0, \quad \forall \lambda \quad . \quad (3)$$

Τώρα βέβαια δε συνεπάγεται αυτόματα, όπως προηγούμενα, ότι και οι τρεις εκφράσεις μέσα στις παρενθέσεις μηδενίζονται, γιατί οι μεταβολές των x, y, z δεν είναι ανεξάρτητες. Αν όμως τουλάχιστον μια από τις παραγώγους της $\varphi(x, y, z)$ (έστω η $\partial\varphi/\partial z$) δε μηδενίζεται στο ακρότατο, μπορούμε να διαλέξουμε τον πολλαπλασιαστή Lagrange λ έτσι ώστε

$$\frac{\partial f}{\partial z} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad , \quad (4)$$

οπότε η Εξ.(3) γράφεται

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)\delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)\delta y = 0 \quad . \quad (5)$$

Θεωρώντας τα x, y ως τις δυο ανεξάρτητες μεταβλητές, έχουμε

$$\frac{\partial f}{\partial x} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 \quad . \quad (6)$$

Αν ικανοποιούνται οι Εξ.(4) και (6), τότε $\delta f = 0$ και η $f(x, y, z)$ εμφανίζει ακρότατο. Σημειώστε ότι τώρα έχουμε 4 αγνώστους, τους x, y, z, λ . Η τέταρτη εξίσωση είναι φυσικά η εξίσωση του συνδέσμου $\varphi(x, y, z) = 0$. Προφανώς η μέθοδος των πολλαπλασιαστών Lagrange δεν είναι εφαρμόσιμη αν στο ακρότατο ισχύει $\partial\varphi/\partial x = \partial\varphi/\partial y = \partial\varphi/\partial z = 0$.

Ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου που περιγράψαμε είναι στο κβαντικό πρόβλημα ενός σωματιδίου μάζας m σε παραλληλεπίπεδο απειρόβαθο

πηγάδι δυναμικού, διαστάσεων a, b, c . Η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του σωματιδίου δίδεται ως γνωστό από την έκφραση

$$E_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) . \quad (7)$$

Αναζητούμε τις διαστάσεις εκείνες του πηγαδιού για τις οποίες η ενέργεια E_0 γίνεται ελάχιστη, υπό τη συνθήκη ο όγκος του πηγαδιού να είναι σταθερός, ίσος με V . Η εξίσωση του συνδέσμου λοιπόν γράφεται $abc - V = 0$. Η συνθήκη στασιμότητας

$$\delta[E_0 - \lambda(abc - V)] = 0 \quad (8)$$

μας δίνει

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial E_0}{\partial a} - \lambda bc = 0 \\ \frac{\partial E_0}{\partial b} - \lambda ac = 0 \\ \frac{\partial E_0}{\partial c} - \lambda ab = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{h^2}{4ma^2} = -\lambda abc \\ \frac{h^2}{4mb^2} = -\lambda abc \\ \frac{h^2}{4mc^2} = -\lambda abc \end{array} \right\} \Rightarrow a = b = c . \quad (9)$$

Με παρόμοιο τρόπο μπορούμε να προβούμε στην ελαχιστοποίηση συναρτησιακού με τη μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα συναρτησιακό της μορφής

$$J = \int dx_j f(y_i, \frac{\partial y_i}{\partial x_j}, x_j) , \quad (10)$$

όπου x_j συμβολίζει ένα σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών και y_i ένα σύνολο εξαρτημένων μεταβλητών, συναρτήσεων των x_j . Θα μας απασχολήσουν σύνδεσμοι που περιγράφονται από ολοκληρωτικές εξισώσεις της μορφής

$$\int dx_j \varphi_k(y_i, x_j) = c_k , \quad (11)$$

όπου c_k είναι σταθερές. Εισάγοντας σταθερούς πολλαπλασιαστές Lagrange λ_k αναγόμαστε στην ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού

$$J - \sum_k \lambda_k \left[\int dx_j \varphi_k(y_i, x_j) - c_k \right] . \quad (12)$$

Έχουμε δηλαδή

$$\delta \int dx_j \left[f(y_i, \frac{\partial y_i}{\partial x_j}, x_j) - \sum_k \lambda_k \varphi_k(y_i, x_j) \right] = 0 . \quad (13)$$

Αν καλέσουμε

$$g(y_i, \frac{\partial y_i}{\partial x_j}, x_j) \equiv f(y_i, \frac{\partial y_i}{\partial x_j}, x_j) - \sum_k \lambda_k \varphi_k(y_i, x_j) , \quad (14)$$

η Εξ.(13) μας οδηγεί στις γνωστές από την αναλυτική Μηχανική εξισώσεις του Euler

$$\frac{\partial g}{\partial y_i} - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial g}{\partial (\partial y_i / \partial x_j)} = 0 , \quad \forall i . \quad (15)$$

Μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή της μεθόδου που περιγράψαμε, είναι η ελαχιστοποίηση της αναμενόμενης τιμής της ενέργειας ενός κβαντικού σωματιδίου

$$\delta \iiint dx dy dz \Psi^*(x, y, z) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z) = 0 \quad (16)$$

με σύνδεσμο τη συνθήκη κανονικοποίησης της κυματοσυνάρτησης

$$\int_0^{L_x} \int_0^{L_y} \int_0^{L_z} dx dy dz \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) = 1 . \quad (17)$$

Στο πρόβλημα αυτό θεωρούμε την κυματοσυνάρτηση και τη μιγαδική συζυγή της ως εξαρτημένες μεταβλητές και τις συντεταγμένες θέσης ως ανεξάρτητες μεταβλητές.

Με ολοκλήρωση κατά μέρη έχουμε

$$\int_0^{L_x} dx \Psi^*(x, y, z) \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial x^2} = \Psi^*(x, y, z) \frac{\partial \Psi(x, y, z)}{\partial x} \Big|_0^{L_x} - \int_0^{L_x} dx \frac{\partial \Psi^*(x, y, z)}{\partial x} \frac{\partial \Psi(x, y, z)}{\partial x}. \quad (18)$$

Αν υποθέσουμε κυκλικές περιοδικές συνθήκες Born-von Karman ή μηδενισμό της κυματοσυνάρτησης στην εξωτερική επιφάνεια του συστήματος, ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος της παραπάνω εξίσωσης μηδενίζεται. Έτσι, με χρήση ενός πολλαπλασιαστή Lagrange ε , οδηγούμαστε τελικά στις εξισώσεις Euler για τη συνάρτηση

$$g\left(\Psi, \Psi^*, \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \frac{\partial \Psi^*}{\partial x}, \frac{\partial \Psi^*}{\partial y}, \frac{\partial \Psi^*}{\partial z}, x, y, z\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial y} \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial z} \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) + V\Psi^*\Psi - \varepsilon\Psi^*\Psi, \quad (19)$$

από όπου καταλήγουμε στην εξίσωση του Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right) \Psi(x, y, z) = \varepsilon \Psi(x, y, z) \quad (20)$$

και στη μιγαδική συζυγή της. Βλέπουμε ότι ο πολλαπλασιαστής Lagrange ε συμβολίζει εδώ τη μεταβλητή της ενέργειας. Η τεχνική αυτή, ελαχιστοποίησης της αναμενόμενης τιμής της ενέργειας ενός κβαντικού συστήματος σε καταστάσεις που περιγράφονται από κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις, αποτελεί τη βάση της αρχής μεταβολών των Rayleigh-Ritz. Στα πλαίσια αυτής της μεθόδου, δεχόμαστε κατ' αρχή μια συγκεκριμένη μορφή για την κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, την οποία προσδιορίζουμε στη συνέχεια λύνοντας τις εξισώσεις που προκύπτουν από τη συνθήκη ελαχιστοποίησης του συναρτησιακού της αναμενόμενης τιμής της ενέργειας.

3. Μέθοδοι των Hartree και Hartree-Fock

Εάν η χαμιλτονιανή ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων μπορούσε να γραφεί ως άθροισμα χαμιλτονιανών ανεξάρτητων σωματιδίων, θα είχε κανείς να λύσει μια διαφορική εξίσωση του Schrödinger χωριζόμενων μεταβλητών. Η απλούστερη μορφή λύσης σ' αυτή την περίπτωση είναι ένα γινόμενο κυματοσυναρτήσεων ανεξάρτητων σωματιδίων

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) &= \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2)\dots\varphi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ &= \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\chi_{s_1}(\sigma_1)\psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2)\chi_{s_2}(\sigma_2)\dots\psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N)\chi_{s_N}(\sigma_N),\end{aligned}\quad (21)$$

όπου χ_{s_i} , $s_i = +, -$, είναι διανύσματα στήλης με δύο συνιστώσες, βάσεις για την αναπαράσταση των κυματοσυναρτήσεων σπιν (σπινόρων) του σωματιδίου i . Για καταστάσεις με σπιν παράλληλο και αντιπαράλληλο στον άξονα κβάντωσης του σπιν έχουμε

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.\quad (22)$$

Προφανώς, κάθε βάση σπινорικής αναπαράστασης είναι ορθοκανονική

$$\sum_{\sigma} \chi_{s'}^{\dagger}(\sigma)\chi_s(\sigma) = \delta_{ss'}.\quad (23)$$

Οι μεταβλητές $\mathbf{r}_i\sigma_i$ συμβολίζουν συντεταγμένες θέσης και σπιν του σωματιδίου i , ενώ οι αντίστοιχες ιδιοκαταστάσεις χαρακτηρίζονται από το συλλογικό κβαντικό αριθμό $\alpha_i = m_i s_i$. Η απαίτηση να βρούμε το σωματίδιο i κάπου στο χώρο του συστήματος, σε κάποια κατάσταση σπιν, εκφράζεται από τη συνθήκη κανονικοποίησης

$$\begin{aligned}\sum_{\sigma_i} \int d^3 r_i \varphi_{\alpha_i}^{\dagger}(\mathbf{r}_i\sigma_i)\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i\sigma_i) = 1 &\Rightarrow \sum_{\sigma_i} \chi_{s_i}^{\dagger}(\sigma_i)\chi_{s_i}(\sigma_i) \int d^3 r_i |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)|^2 = 1 \\ &\Rightarrow \int d^3 r_i |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)|^2 = 1, \quad i = 1, 2, \dots, N.\end{aligned}\quad (24)$$

Ο Hartree χρησιμοποίησε τη μορφή (21) δοκιμαστικής κυματοσυνάρτησης σ' ένα λογισμό μεταβολών Rayleigh-Ritz. Εισάγοντας πολλαπλασιαστές Lagrange ε_{α_i} για την περιγραφή των περιοριστικών συνδέσεων (24), η συνθήκη ελαχιστοποίησης της μέσης τιμής της χαμιλτονιανής (1) γράφεται

$$\delta \left\{ \sum_i \int d^3 r_i \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int d^3 r_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j)|^2 - \varepsilon_{\alpha_i} \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \right\} = 0 \quad (25)$$

και, ακολουθώντας ανάλογη διαδικασία με αυτή που αναπτύξαμε στο προηγούμενο εδάφιο, καταλήγουμε στο εξής σύστημα διαφορικών εξισώσεων (εξισώσεις Hartree)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \sum_{j \neq i} \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2 \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}), \quad \forall i \quad (26)$$

Προφανώς, άθροιση σε σωματίδια (δείκτης j) είναι ταυτόσημη με άθροιση σε αντίστοιχες καταστάσεις α_j . Οι εξισώσεις Hartree αποδίδουν μια απλή φυσική εικόνα. Κάθε σωματίδιο (εικονικό ηλεκτρόνιο) κινείται ανεξάρτητα σ' ένα πεδίο δυναμικού Coulomb που δημιουργούν τόσο το πλέγμα των θετικών πυρήνων, όσο και τα άλλα εικονικά ηλεκτρόνια.

Κυματοσυναρτήσεις όμως της μορφής (21) δεν είναι συνεπείς με την απαγορευτική αρχή του Pauli, αφού δεν είναι αντισυμμετρικές κατά την εναλλαγή δυο οποιωνδήποτε συντεταγμένων $i \leftrightarrow j$, δηλαδή δεν ισχύει

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_i \sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j \sigma_j, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_j \sigma_j, \dots, \mathbf{r}_i \sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) \quad (27)$$

Ένας τρόπος να εξασφαλιστεί η αντισυμμετρικότητα της Ψ είναι να γραφεί ως μια ορίζουσα Slater κυματοσυναρτήσεων ανεξάρτητων σωματιδίων

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (28)$$

Πρόκειται για ένα γραμμικό συνδυασμό γινομένων της μορφής (21) που λαμβάνονται με αμοιβαίες μεταθέσεις των συντεταγμένων, με βάρη +1 ή -1, έτσι ώστε να πληρείται η συνθήκη (27). Πράγματι, για $N = 2$ εύκολα πείθεται κανείς ότι

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2) - \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2\sigma_2)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1\sigma_1)] = -\Psi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1).$$

Ο υπολογισμός της αναμενόμενης τιμής της ενέργειας για κυματοσυναρτήσεις της μορφής (28), λαμβάνοντας τις φ_{α_i} ορθοκανονικές, δίνει

$$\begin{aligned} E^{(N)} &= \sum_i \int d^3r \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[|\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2 - \delta_{s_i s_j} \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Προφανώς μπορούμε να άρουμε την εξαίρεση $i \neq j$ στο δεύτερο άθροισμα της Εξ.(29) εφόσον οι δυο όροι για $i = j$ σ' αυτό το άθροισμα αλληλοαναιρούνται. Σ' ένα στερεό βέβαια, η εξαίρεση ενός από τους $N \rightarrow \infty$ όρους είναι, έτσι κι αλλιώς, χωρίς πρακτική σημασία. Όπως βλέπουμε από την Εξ.(29) η ολική ενέργεια ενός συστήματος N ηλεκτρονίων προκύπτει από έναν όρο κινητικής ενέργειας και αλληλεπίδρασης με τους πυρήνες, συν έναν όρο που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων. Έχουμε δηλαδή

$$E^{(N)} = \sum_i \langle \alpha_i | \hat{h} | \alpha_i \rangle + E_{ee}^{(N)}, \quad (30)$$

όπου

$$\langle \alpha_i | \hat{h} | \alpha_i \rangle \equiv \int d^3 r \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})$$

$$E_{ee}^{(N)} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[|\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2 - \delta_{s_i s_j} \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \right] .$$

Ελαχιστοποιώντας την Εξ.(29) στα πλαίσια της αρχής μεταβολών των Rayleigh-Ritz, καταλήγουμε στις εξής διαφορικές εξισώσεις που πρέπει να ικανοποιούν οι κυματοσυναρτήσεις ανεξάρτητων σωματιδίων

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \sum_j \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2 \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})$$

$$- \sum_j \left[\int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \right] \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}), \quad \forall i. \quad (31)$$

Προφανώς άθροιση σε σωματίδια (δείκτης j) είναι ταυτόσημη με άθροιση σε αντίστοιχες καταστάσεις α_j . Βλέπουμε ότι οι εξισώσεις Hartree-Fock διαφέρουν από τις εξισώσεις Hartree ουσιαστικά κατά τον τελευταίο όρο της Εξ.(31), που είναι γνωστός ως *όρος ανταλλαγής*. Αυτός προέρχεται από την αλληλεπίδραση Coulomb και εμφανίζεται λόγω της αντισυμμετρικότητας της κυματοσυναρτήσεως. Πρέπει όμως να τονίσουμε ότι ακόμη και οι εξισώσεις Hartree-Fock αποτελούν μια προσεγγιστική λύση του προβλήματος. Η ακριβής λύση θα απαιτούσε τη χρήση μιας άπειρης σειράς οριζουσών Slater.

Οι εξισώσεις των Hartree και Hartree-Fock εισάγουν ένα εννοιολογικό πλαίσιο αυτοσυνεπούς πεδίου, που μπορεί να προσδιοριστεί με επαναληπτική μέθοδο. Ξεκινώντας από κάποια βάση κυματοσυναρτήσεων ανεξάρτητων σωματιδίων, μπορούμε να προσδιορίσουμε ένα σύνολο νέων τέτοιων, από την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων (26) ή (31). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι οι κυματοσυναρτήσεις εισόδου και εξόδου πρακτικά να ταυτίζονται. Συνήθως, για να επιτευχθεί σύγκλιση, χρησιμοποιούμε ως κυματοσυναρτήσεις εισόδου ενός επαναληπτικού βήματος μια μίξη των κυματοσυναρτήσεων εισόδου και εξόδου του

προηγούμενου βήματος. Φυσικά υπάρχουν και αποτελεσματικότερα αλλά συνθετότερα σχήματα σύγκλισης, όπως οι μέθοδοι Tchebychev, Broyden, κλπ.

4. Θεώρημα του Koopmans

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, το άθροισμα των ιδιοτιμών ενέργειας ε_{α_i} , που έχουν εισαχθεί ως πολλαπλασιαστές Lagrange στη μέθοδο Hartree-Fock, δε μας δίνει την ολική ενέργεια του συστήματος. Εύκολα βλέπουμε από την Εξ.(31) ότι

$$\sum_i \varepsilon_{\alpha_i} = \sum_i \langle \alpha_i | \hat{h} | \alpha_i \rangle + 2E_{ee}^{(N)} \quad (32)$$

οπότε, συνδυάζοντας τις Εξ.(30) και (32), λαμβάνουμε

$$E^{(N)} = \sum_i \varepsilon_{\alpha_i} - E_{ee}^{(N)} \quad (33)$$

Εύλογα λοιπόν τίθεται το ερώτημα αν οι ιδιοτιμές ε_{α_i} έχουν κάποια φυσική σημασία.

Για να απαντήσουμε σ' αυτό το ερώτημα ας θεωρήσουμε τη διαφορά ολικής ενέργειας ανάμεσα σ' ένα σύστημα N ηλεκτρονίων, που περιγράφεται από μια ορίζουσα Slater N μονοσωματιδιακών καταστάσεων, και σ' ένα σύστημα $N-1$ ηλεκτρονίων, που περιγράφεται από μια ορίζουσα Slater με $N-1$ από τις N προηγούμενες μονοσωματιδιακές καταστάσεις. Υποθέτουμε ότι η αφαίρεση ενός σωματιδίου από μια κατάσταση, π.χ. την α_N , δεν τροποποιεί τις υπόλοιπες καταστάσεις. Από την Εξ.(30) έχουμε

$$\begin{aligned} E^{(N)} - E^{(N-1)} &= \langle \alpha_N | \hat{h} | \alpha_N \rangle + E_{ee}^{(N)} - E_{ee}^{(N-1)} \\ &= \langle \alpha_N | \hat{h} | \alpha_N \rangle + \sum_j \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[|\psi_{\alpha_N}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2 - \delta_{s_N s_j} \psi_{\alpha_N}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \right] . \end{aligned}$$

Με τη βοήθεια της Εξ.(31) η παραπάνω σχέση μας δίνει

$$E^{(N)} - E^{(N-1)} = \varepsilon_{\alpha_N} \quad . \quad (34)$$

Η Εξ.(34) είναι γνωστή ως *θεώρημα του Koopmans*. Το θεώρημα του Koopmans λοιπόν μας λέει ότι σ' ένα σύστημα, κάθε ιδιοτιμή των εξισώσεων Hartree-Fock μας δίνει την ενέργεια ιονισμού της αντίστοιχης μονοσωματιδιακής ιδιοκατάστασης, όπως υπολογίζεται στην προσέγγιση Hartree-Fock. Κατά συνέπεια, η διαφορά μεταξύ δυο τέτοιων ιδιοτιμών δίνει την αντίστοιχη ενέργεια διέγερσης από τη μια κατάσταση στην άλλη. Για την απόδειξη του θεωρήματος αγνοήσαμε φαινόμενα αποκατάστασης των ηλεκτρονίων κατά την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από το σύστημα. Είναι αλήθεια ότι η αφαίρεση ενός από τα N ηλεκτρόνια αλλάζει το δυναμικό σε τάξη $1/N$. Αυτό όμως σημαίνει ότι όλες οι μονοηλεκτρονικές ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές τροποποιούνται σε τάξη $1/N$, οπότε θα μπορούσε κανείς να σκεφθεί ότι η αλλαγή στην ολική ενέργεια προκύπτει ανεξάρτητη του N . Έτσι δε νομιμοποιούμε να αγνοούμε φαινόμενα αποκατάστασης, έστω και στο όριο $N \rightarrow \infty$. Για να απαντήσουμε σ' αυτό το επιχείρημα πρέπει να επιστρατεύσουμε το στάσιμο χαρακτήρα της ολικής ενέργειας στην προσέγγιση Hartree-Fock. Αυτό σημαίνει ότι σφάλματα τάξης $1/N$ σε κάθε μονοηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση αλλάζουν την ολική ενέργεια σε τάξη $1/N^2$, που μπορεί να αγνοηθεί για μεγάλο σύστημα.

Το θεώρημα του Koopmans δίνει μια νέα διάσταση στην προσέγγιση Hartree-Fock όταν αυτή εφαρμόζεται σε μεγάλα συστήματα, διότι συνδέει τις παραμέτρους της προσέγγισης με ενδιαφέροντα και χρήσιμα ενεργειακά μεγέθη του συστήματος, όπως ενέργεια διέγερσης ή ενέργεια ιονισμού. Φυσικά για συστήματα με μικρό αριθμό ηλεκτρονίων, π.χ. άτομα, η ισχύς του θεωρήματος τίθεται σε αμφισβήτηση.

5. Οπή ανταλλαγής

Αν ορίσουμε την πυκνότητα ανταλλαγής

$$n_{ms}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{m'} \frac{\psi_{m's}^*(\mathbf{r}') \psi_{ms}(\mathbf{r}') \psi_{ms}^*(\mathbf{r}) \psi_{m's}(\mathbf{r})}{\psi_{ms}^*(\mathbf{r}) \psi_{ms}(\mathbf{r})}, \quad (35)$$

οι εξισώσεις Hartree-Fock (31) γράφονται

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [n(\mathbf{r}') - n_{ms}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \right\} \psi_{ms}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ms} \psi_{ms}(\mathbf{r}), \quad (36)$$

όπου

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{ms} |\psi_{ms}(\mathbf{r})|^2 \equiv \sum_s n_s(\mathbf{r}) \quad (37)$$

είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η Εξ.(37) ορίζει επίσης και την πυκνότητα ηλεκτρονίων, $n_s(\mathbf{r})$, για κάθε κατεύθυνση σπιν s .

Η πυκνότητα ανταλλαγής εκφράζει την πιθανότητα κοντά σ' ένα ηλεκτρόνιο, που βρίσκεται στη θέση \mathbf{r} , στην κατάσταση m , με σπιν s , να λείπει ένα άλλο στη θέση \mathbf{r}' , με το ίδιο σπιν. Η πυκνότητα ανταλλαγής για $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ συμπίπτει με την ηλεκτρονική πυκνότητα, $n_s(\mathbf{r})$, όπως μπορούμε να δούμε αμέσως συγκρίνοντας τις σχέσεις (35) και (37). Επίσης εύκολα αποδεικνύεται ότι

$$\int d^3 r' n_{ms}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1, \quad (38)$$

πράγμα που σημαίνει ότι κοντά σ' ένα τυχαίο ηλεκτρόνιο λείπει ακριβώς ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Την απουσία αυτού του ηλεκτρονίου ονομάζουμε *οπή ανταλλαγής* ή *οπή Fermi*. Αυτό φυσικά αφορά ηλεκτρόνια του ίδιου σπιν. Τίποτα δεν εμποδίζει ηλεκτρόνια αντίθετου σπιν να πλησιάσουν το ένα το άλλο.

6. Προσέγγιση Hartree-Fock για ελεύθερα ηλεκτρόνια

Στα πλαίσια του προτύπου jellium, τα θετικά ιόντα του κρυστάλλου εξομοιώνονται με μια ομοιογενή κατανομή θετικού φορτίου, στην οποία υπερτίθεται ένα νέφος

ελεύθερων ηλεκτρονίων, ίσης και αντίθετης πυκνότητας. Έτσι το ηλεκτροστατικό δυναμικό των ιόντων εξουδετερώνεται από αυτό των ηλεκτρονίων και επιβιώνει μόνον ο όρος ανταλλαγής μεταξύ ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων, οι μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις που χρησιμοποιούμε στην προσέγγιση Hartree-Fock είναι επίπεδα κύματα

$$\psi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (39)$$

με κυματανύσματα εντός της σφαίρας Fermi: $k < k_F$ (κατειλημμένες καταστάσεις). Αντικαθιστώντας την Εξ.(39) στην Εξ.(35) παίρνουμε την έκφραση της πυκνότητας ανταλλαγής για κάθε κατεύθυνση σπιν s στην περίπτωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων

$$n_{\mathbf{k}s}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ k' < k_F}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})] = \frac{1}{V} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'') \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ k' < k_F}} \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'') \quad (40)$$

όπου $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Στο όριο του άπειρου συστήματος, το κυματόνισμα τείνει σε συνεχή μεταβλητή και το άθροισμα στην Εξ.(40) μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα $\left(\sum_{\mathbf{k}'} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k' \right)$. Έτσι έχουμε

$$n_{\mathbf{k}s}^x(\mathbf{r}'') = \frac{1}{V} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'') \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k' \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'') = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'') \frac{k_F^3}{2\pi^2} \frac{j_1(k_F r'')}{k_F r''}, \quad (41)$$

όπου

$$j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} \quad (42)$$

είναι η σφαιρική συνάρτηση Bessel πρώτης τάξης. Όπως βλέπουμε από την Εξ.(41), η πυκνότητα ανταλλαγής εξαρτάται από το κυματόνισμα \mathbf{k} του ηλεκτρονίου.

Μπορούμε να ορίσουμε μια μέση πυκνότητα ανταλλαγής, παίρνοντας το μέσο όρο σε όλες τις κατειλημμένες καταστάσεις

$$n^x(\mathbf{r}'') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_s} n_{\mathbf{k}_s}^x(\mathbf{r}') = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}_s}^x(\mathbf{r}').$$

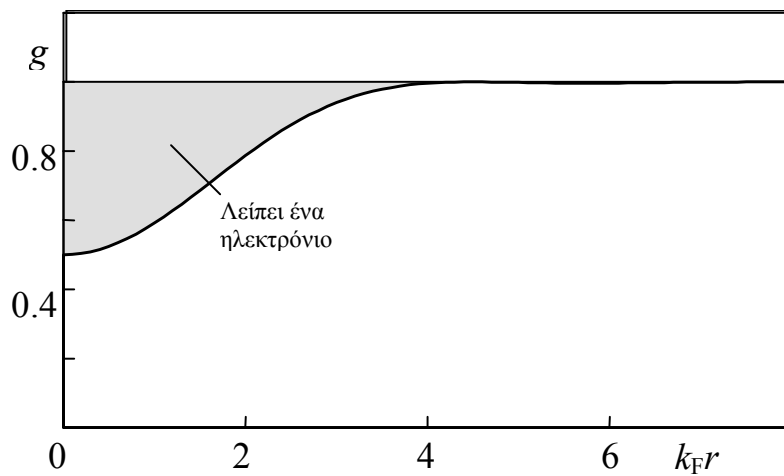
Χρησιμοποιώντας τη σχέση $k_F^3 = 3\pi^2 n$, όπου n είναι η πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων, και περνώντας από άθροισμα σε ολοκλήρωμα, παίρνουμε

$$n^x(\mathbf{r}'') = \frac{2}{N} \frac{3n}{2} \frac{j_1(k_F r'')}{k_F r''} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'') = \frac{9n}{2} \left[\frac{j_1(k_F r'')}{k_F r''} \right]^2. \quad (43)$$

Έτσι, η μέση ηλεκτρονική πυκνότητα σε απόσταση r από ένα ηλεκτρόνιο γράφεται

$$n - n^x(r) = n \left\{ 1 - \frac{9}{2} \left[\frac{j_1(k_F r)}{k_F r} \right]^2 \right\} \equiv ng(r). \quad (44)$$

Η $g(r)$ ονομάζεται συνάρτηση συσχέτισης ζεύγους, και εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε απόσταση r από ένα άλλο. Η γραφική παράσταση της $g(r)$ φαίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Συνάρτηση συσχέτισης ζεύγους ηλεκτρονίων στα πλαίσια της προσέγγισης Hartree-Fock για το πρότυπο jellium

Βλέπουμε ότι στη γειτονιά ενός ηλεκτρονίου, η συγκέντρωση ηλεκτρονίων του ίδιου σπιν είναι μειωμένη διότι, εξ αιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli, ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν συσχετίζονται. Συνηθίζεται να λέγεται ότι ένα ηλεκτρόνιο περιβάλλεται από μια οπή ανταλλαγής που έχει φορτίο $+e$. Το ηλεκτρόνιο κατά την κίνησή του συνοδεύεται από την οπή ανταλλαγής, γεγονός που σημαίνει συνεχή ανακατανομή των ηλεκτρονίων που το περιβάλλουν.

Η ενέργεια ανταλλαγής δίδεται από τον τελευταίο όρο της Εξ.(29), που παίρνει τη μορφή

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_s} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} n_{\mathbf{k}_s}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_s}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}). \quad (45)$$

Στην περίπτωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων, με τη βοήθεια των Εξ.(39), (41), (45), λαμβάνουμε

$$E_x = -N \frac{3e^2 k_F}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{j_1^2(x)}{x} = -N \frac{3e^2 k_F}{4\pi}. \quad (46)$$

Συνυπολογίζοντας και την κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων, βρίσκουμε την ολική ενέργεια του συστήματος

$$E = N \left(\frac{3 \hbar^2 k_F^2}{5 \cdot 2m} - \frac{3e^2 k_F}{4\pi} \right). \quad (47)$$

Σε ατομικές μονάδες Rydberg ($\hbar = 1, m = 1/2, e^2 = 2, 4\pi\epsilon_0 = 1$) η Εξ.(47) γράφεται

$$\frac{E}{N} = \left(\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0} \right) \text{Ry}, \quad (48)$$

όπου $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$ και $a_0 = \hbar^2 / me^2$ είναι η ακτίνα Bohr που ισούται με τη μονάδα μήκους στο σύστημα ατομικών μονάδων Rydberg. Στα μέταλλα το r_s/a_0 κυμαίνεται

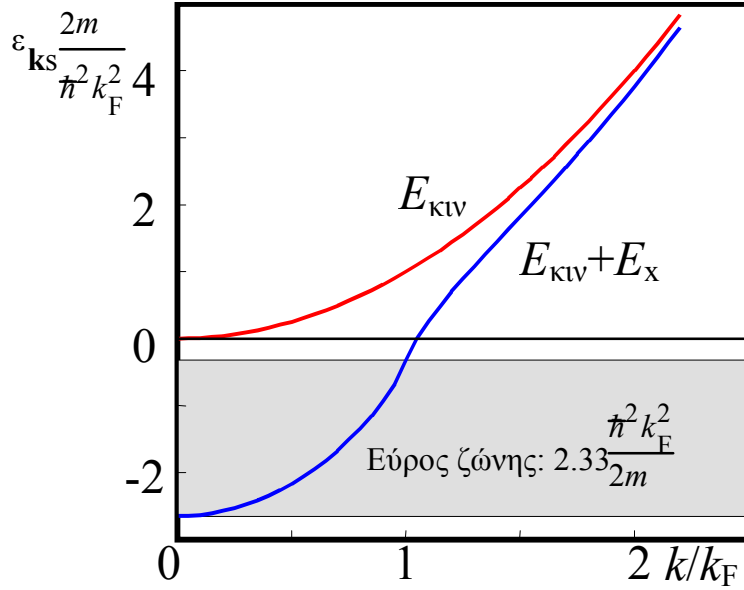
μεταξύ 2 και 6, οπότε ο δεύτερος όρος στην Εξ.(48) είναι συγκρίσιμος του πρώτου, γεγονός που δείχνει ότι οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής δεν μπορούν να αγνοηθούν στον υπολογισμό της ολικής ενέργειας ενός μετάλλου. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονισθεί ότι το ηλεκτρονικό αέριο τείνει προς το ιδανικό (ενέργεια αλληλεπιδράσεων αμελητέα σε σχέση με την κινητική ενέργεια) για μεγάλες πυκνότητες (μικρό r_s/a_0), όπως φαίνεται και από την Εξ.(48), σε αντίθεση μ' ένα κλασικό αέριο. Στο όριο της μεγάλης πυκνότητας, η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης στο πρότυπο jellium έχει υπολογιστεί ως

$$\frac{E}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0} + 0.0622 \ln(r_s/a_0) - 0.096 + 0(r_s/a_0) \right] \text{ Ry.} \quad (49)$$

Όπως βλέπουμε, οι δύο πρώτοι όροι της Εξ.(49) μας δίνουν ακριβώς την ενέργεια Hartree-Fock. Οι υπόλοιποι όροι αναφέρονται ως *ενέργεια συσχέτισης*. Η ενέργεια αυτή δεν έχει συγκεκριμένη φυσική σημασία. Ορίζεται συνήθως ως η διαφορά μεταξύ της πραγματικής ενέργειας της θεμελιώδους κατάστασης και της ενέργειας που υπολογίζεται με την προσέγγιση Hartree-Fock. Εμπεριέχει δηλαδή όλη τη συνθετότητα των αλληλεπιδράσεων πολλών ηλεκτρονίων, πέραν της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής. Όμως στα μέταλλα, όπως προαναφέραμε, το r_s/a_0 δεν είναι μικρό και συνεπώς η Εξ.(49) δεν είναι αξιόπιστη σ' αυτή την περίπτωση.

Οι μονοηλεκτρονικές ιδιοτιμές της ενέργειας λαμβάνονται από την Εξ.(31) όπου, στα πλαίσια του προτύπου jellium, έχουμε μόνο τους όρους κινητικής ενέργειας και ανταλλαγής. Θέτοντας ως κυματοσυναρτήσεις τα επίπεδα κύματα της Εξ.(39), παρατηρούμε ότι εμφανίζεται ο μετασχηματισμός Fourier του $1/r''$: $\int d^3 r'' \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}'']/r'' = 4\pi/|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2$, οπότε βρίσκουμε

$$\varepsilon_{\mathbf{k}s} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}. \quad (50)$$



Σχήμα 2. Σχέση διασποράς της ενέργειας ελεύθερων ηλεκτρονίων στην προσέγγιση Hartree-Fock. Ο υπολογισμός έγινε για $k_F = 0.91 \text{ \AA}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε νάτριο. Η λεπτή γραμμή δείχνει την παραβολική σχέση διασποράς της κινητικής ενέργειας μόνο.

Στο όριο του άπειρου συστήματος, το κυματόνισμα τείνει σε συνεχή μεταβλητή και το άθροισμα στην Εξ.(50) μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα το οποίο υπολογίζεται αναλυτικά, για να καταλήξουμε τελικά στην έκφραση

$$\varepsilon_{ks} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2 k_F}{\pi} \left[\frac{1}{2} + \frac{k_F^2 - k^2}{4kk_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right]. \quad (51)$$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι, μολονότι ξεκινήσαμε από ελεύθερα ηλεκτρόνια, η σχέση διασποράς της ενέργειας για τις μονοηλεκτρονικές καταστάσεις στην προσέγγιση Hartree-Fock περιέχει εκτός από τον όρο της κινητικής ενέργειας και έναν όρο ενέργειας ανταλλαγής. Ο όρος αυτός τροποποιεί δραστικά τη σχέση διασποράς και το εύρος της ζώνης των κατειλημμένων καταστάσεων, οι οποίες εκτείνονται από $\varepsilon_{0s} = -\frac{2e^2 k_F}{\pi}$ έως $\varepsilon_{k_{Fs}} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi}$, όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Με την προσθήκη του όρου ανταλλαγής η ζώνη των κατειλημμένων καταστάσεων διευρύνεται υπερβολικά αν συγκρίνει κανείς με το πείραμα, που συμφωνεί

περισσότερο με ένα εύρος ζώνης $\cong \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. Επιπλέον, η Εξ.(51) εμφανίζεται προβληματική, διότι από αυτήν προκύπτει μια ταχύτητα ομάδας των ηλεκτρονίων που αποκλίνει στην επιφάνεια Fermi. Αυτά τα αποτελέσματα της προσέγγισης Hartree-Fock αποδίδονται στη μακρινή εμβέλεια, $1/r$, του δυναμικού Coulomb. Μια ιδέα να διορθωθούν είναι, το δυναμικό που εμφανίζεται στον όρο ανταλλαγής, να τροποποιηθεί κατά τέτοιον τρόπο ώστε να συμπεριλάβει και τα πεδία των άλλων ηλεκτρονίων, εκτός των δυο υπό θεώρηση. Να λάβει δηλαδή κανείς υπόψη και τις συσχετίσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Η ύπαρξη των άλλων ηλεκτρονίων εξασθενεί την αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δυο δεδομένα ηλεκτρόνια και το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *θωράκιση*. Η απλούστερη προσέγγιση που περιγράφει φαινόμενα ηλεκτροστατικής θωράκισης είναι αυτή των Thomas-Fermi, σύμφωνα με την οποία το δυναμικό αλληλεπίδρασης παίρνει μορφή $(e^2/r) \exp(-k_0 r)$. Όπως μπορεί να δειχθεί, αυτή η μορφή αλληλεπίδρασης στον όρο ανταλλαγής αίρει σε μεγάλο βαθμό τα προβληματικά αποτελέσματα που ανέκυψαν.

7. Δυναμικό X_α

Από την Εξ.(36) φαίνεται ότι το δυναμικό ανταλλαγής δίδεται από την έκφραση

$$V_x^{\text{ks}}(\mathbf{r}) = -\int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_{\text{ks}}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad . \quad (52)$$

Για να κατασκευάσουμε ένα δυναμικό ανταλλαγής ανεξάρτητο από την κατάσταση \mathbf{k}_s , μπορούμε να αντικαταστήσουμε στη θέση της πυκνότητας ανταλλαγής τη μέση τιμή της σ' όλες τις κατειλημμένες καταστάσεις ελευθέρων ηλεκτρονίων, όπως αυτή δίνεται από την Εξ.(45). Έτσι καταλήγουμε στη σχέση

$$V_x^{\text{ks}}(\mathbf{r}) \equiv V_x = -\frac{3e^2}{2\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad . \quad (53)$$

Υπήρξαν αντικρουόμενες απόψεις κατά πόσο είναι σωστότερο να χρησιμοποιηθεί για την πυκνότητα ανταλλαγής ο μέσος όρος σ' όλες τις κατειλημμένες καταστάσεις ή να θεωρηθεί η τιμή της για $k = k_F$. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε

$$n_{ks}^x(\mathbf{r}'') = \exp(i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}'') \frac{k_F^3}{2\pi^2} \frac{j_1(k_F r'')}{k_F r''} ,$$

οπότε η Εξ.(52) δίνει¹

$$V_x = -\frac{e^2}{\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} . \quad (54)$$

Η μέθοδος X_α προσπαθεί να κατασκευάσει ένα τοπικό δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης, βασισμένη στα αποτελέσματα για το ομοιογενές ηλεκτρονικό αέριο. Έτσι, υποθέτοντας ότι σ' ένα σύστημα η ηλεκτρονική πυκνότητα, $n(\mathbf{r})$, μεταβάλλεται αργά στο χώρο, το δυναμικό αυτό γράφεται

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = -\alpha \frac{3e^2}{2\pi} [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3} , \quad (55)$$

όπου το α εισάγεται ως εμπειρική παράμετρος που στην πράξη μεταβάλλεται από 2/3 έως 1. Στην περίπτωση που έχουμε πόλωση σπιν λαμβάνουμε αντίστοιχα

$$V_{xc}^s(\mathbf{r}) = -\alpha \frac{3e^2}{2\pi} [6\pi^2 n_s(\mathbf{r})]^{1/3} . \quad (56)$$

8. Ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων με πόλωση σπιν

Πρώτος ο Bloch έδειξε ότι η προσέγγιση Hartree-Fock μπορεί να οδηγήσει σε μαγνητική κατάσταση το ομοιογενές ηλεκτρονικό αέριο. Η ολική ενέργεια ενός παραμαγνητικού συστήματος N ελευθέρων ηλεκτρονίων δίνεται από την Εξ.(47). Στην περίπτωση που έχουμε άρση του εκφυλισμού των δυο κατευθύνσεων σπιν,

¹ Χρησιμοποιούμε το ολοκλήρωμα: $\int_0^\infty dx j_m(x) j_n(x) = \frac{\sin[(n-m)\pi/2]}{n(n+1) - m(m+1)}$

πρέπει να θεωρήσουμε καταστάσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων με κυματόνισμα μικρότερο από κάποιο k_{F+} για την κατεύθυνση σπιν πλειονότητας και με κυματόνισμα μικρότερο από κάποιο k_{F-} για την κατεύθυνση σπιν μειονότητας. Έτσι έχουμε

$$N_+ = \frac{4\pi k_{F+}^3/3}{(2\pi)^3/V} \quad (57)$$

ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και

$$N_- = \frac{4\pi k_{F-}^3/3}{(2\pi)^3/V} \quad (58)$$

ηλεκτρόνια με σπιν κάτω. Η διατήρηση του συνολικού αριθμού των ηλεκτρονίων επιβάλλει

$$N = 2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi)^3/V} = N_+ + N_- \quad (59)$$

Για να βρούμε την ολική ενέργεια στην περίπτωση που έχουμε πόλωση σπιν, θα πρέπει να αθροίσουμε τις κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων καθώς και τις αντίστοιχες ενέργειες ανταλλαγής και για τις δυο κατευθύνσεις σπιν. Σύμφωνα με την Εξ.(47) έχουμε

$$E = N_+ \left(\frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_{F+}^2}{2m} - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_{F+}}{\pi} \right) + N_- \left(\frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_{F-}^2}{2m} - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_{F-}}{\pi} \right) \quad (60)$$

Ορίζοντας την πόλωση

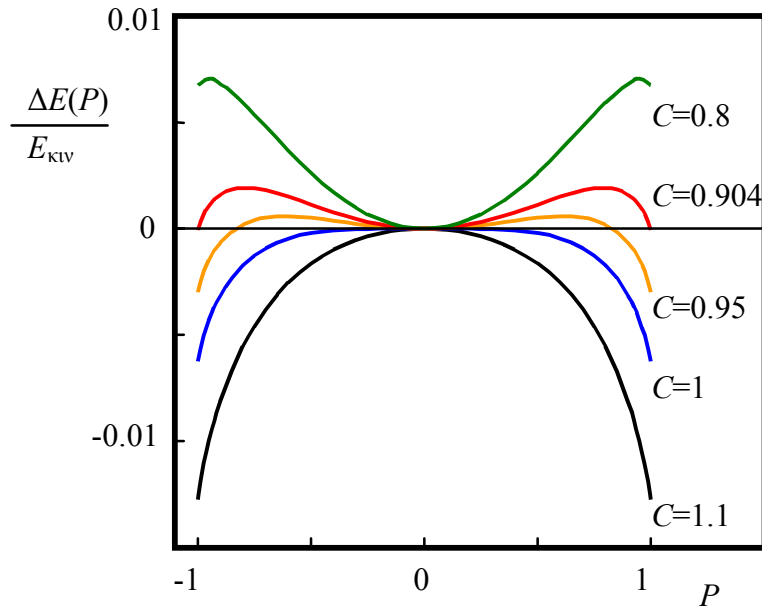
$$P = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{M}{\mu_B N} \quad (61)$$

μπορούμε να εκφράσουμε την ολική ενέργεια από την Εξ.(60) συναρτήσει της πόλωσης. Με τη βοήθεια των Εξ.(57), (58), (59) και (61), λαμβάνουμε

$$E(P) = E_{\kappa_{iv}} \left\{ \frac{1}{2} [(1-P)^{5/3} + (1+P)^{5/3}] - \frac{5}{2} C \frac{1}{2} [(1-P)^{4/3} + (1+P)^{4/3}] \right\}, \quad (62)$$

όπου

$$E_{\kappa_{iv}} = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, C = \frac{1}{\pi \frac{\hbar^2}{me^2} k_F} = \frac{1}{\pi a_0 k_F}.$$



Σχήμα 3. Ενέργεια ελεύθερου ηλεκτρονικού αερίου με πόλωση σπιν P σε σχέση με την παραμαγνητική κατάσταση, όπως υπολογίζεται με την προσέγγιση Hartree-Fock.

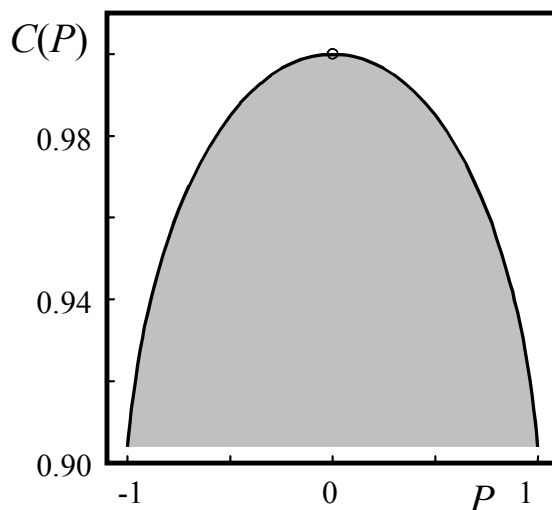
Ο όρος ανταλλαγής ελαττώνει την ενέργεια όταν αυξάνονται τα ηλεκτρόνια του ίδιου σπιν, δηλαδή όταν αυξάνεται η πόλωση. Αυτό συμβαίνει διότι όταν τα ηλεκτρόνια έχουν ίδιο σπιν αλληλοαπωθούνται λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli και συνεπώς μειώνεται η (θετική) ενέργεια αλληλεπίδρασης Coulomb. Αντίθετα η κινητική ενέργεια αυξάνεται όταν αυξάνονται τα ηλεκτρόνια του ίδιου σπιν. Η εμφάνιση μαγνητικής λύσης ή όχι εξαρτάται από το ποια από τις δυο αυτές ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις κυριαρχεί. Προφανώς, μια μαγνητική κατάσταση δεδομένης πόλωσης P είναι ενεργειακά προτιμητέα από την παραμαγνητική κατάσταση αν $\Delta E(P) \equiv E(P) - E(0) < 0$ (σχήμα 3). Αναπτύσσοντας το δεξί μέλος της Εξ.(62) κατά Taylor γύρω από το σημείο $P = 0$ βρίσκουμε

$$\Delta E(P) \equiv E(P) - E(0) \xrightarrow{P \rightarrow 0} \frac{5}{9} E_{\text{κιν}} (1 - C) P^2 \quad . \quad (63)$$

Αυτό σημαίνει ότι η παραμαγνητική κατάσταση είναι σημείο ευσταθούς ισορροπίας (ελάχιστο) όταν $C < 1$ και σημείο ασταθούς ισορροπίας (μέγιστο) όταν $C > 1$.

Όπως βλέπουμε από την Εξ.(62), η ΔE συναρτήσει της παραμέτρου C είναι γραμμικά φθίνουσα για δεδομένη πόλωση (εκτός όταν $P = 0$). Επομένως, αν για κάποια τιμή της παραμέτρου C έχουμε $\Delta E(P) = 0$, τότε για μεγαλύτερες τιμές της παραμέτρου C θα είναι $\Delta E(P) < 0$ και η μαγνητική κατάσταση με πόλωση P θα προτιμηθεί ενεργειακά από την παραμαγνητική κατάσταση. Εφαρμόζοντας τη συνθήκη $\Delta E(P) = 0$, από την Εξ.(62) βρίσκουμε

$$C(P) = \frac{2(1-P)^{5/3} + (1+P)^{5/3} - 2}{5(1-P)^{4/3} + (1+P)^{4/3} - 2} \quad . \quad (64)$$



Σχήμα 4. Τιμές της παραμέτρου C για τις οποίες η ενέργεια ελεύθερου ηλεκτρονικού αερίου με πόλωση σπιν P ισούται με αυτήν της παραμαγνητικής κατάστασης.

Η γραφική παράσταση αυτής της συνάρτησης φαίνεται στο σχήμα 4. Όπως βλέπουμε, παίρνει τη μικρότερη τιμή της, $C = 2(2^{1/3} + 1)/5 = 0.904$, για $P = \pm 1$, και τη μεγαλύτερη, $C = 1$, για $P = 0$. Για $C < 0.904$, ενεργειακά προτιμητέα είναι πάντα η

παραμαγνητική λύση. Για $C > 1$, οποιαδήποτε κατάσταση πόλωσης είναι ενεργειακά προτιμητέα από την παραμαγνητική, και μεταξύ των διαφορετικών μαγνητικών λύσεων, αυτή με $P = \pm 1$ έχει τη μικρότερη ενέργεια (βλέπε σχήμα 3). Για ενδιάμεσες τιμές της παραμέτρου C ($0.904 < C < 1$) η παραμαγνητική κατάσταση προτιμάται ενεργειακά από όλες τις καταστάσεις με πόλωση μικρότερη αυτής που αντιστοιχεί [από την καμπύλη $C(P)$] στη δεδομένη τιμή της παραμέτρου C , ενώ καταστάσεις με μεγαλύτερη πόλωση ευνοούνται έναντι της παραμαγνητικής. Μεταξύ των διαφορετικών μαγνητικών λύσεων, ενεργειακά προτιμητέα είναι πάντα αυτή που αντιστοιχεί σε κατάσταση πλήρους πόλωσης ($P = \pm 1$).

Η κρίσιμη τιμή $C=0.904$ αντιστοιχεί σε $r_s = 5.45a_0$. Το μεταλλικό καίσιο είναι το μόνο στοιχείο που έχει τόσο μικρή πυκνότητα ηλεκτρονίων ώστε να αντιστοιχεί σε $r_s > 5.45a_0$. Υπάρχουν όμως και αμίνες μετάλλων όπου $r_s > 5.45a_0$. Εν τούτοις, κανένα από αυτά τα υλικά δεν είναι μαγνητικά, παρά το γεγονός ότι η ενεργειακές τους ζώνες περιγράφονται ικανοποιητικά από το πρότυπο των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Υπολογισμοί Monte Carlo δείχνουν ότι το αποτέλεσμα Hartree-Fock είναι ποιοτικά σωστό αλλά υπερεκτιμά την τάση για μαγνητισμό αποκλίνοντας ποσοτικά κατά μια περίπου τάξη μεγέθους από την πρόβλεψη Monte Carlo: $r_s = (79 \pm 1)a_0$.

9. Η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας

Μια εναλλακτική πρόταση στο πρόβλημα των πολλών αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων είναι να θεωρήσουμε ως κεντρική ποσότητα την ηλεκτρονική πυκνότητα αντί της κυματοσυνάρτησης. Η επιλογή της πυκνότητας ως βασικής μεταβλητής δικαιολογείται δεδομένου ότι οι φυσικές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων εξαρτώνται κατά βάση από την πυκνότητα. Η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας θεμελιώθηκε από τους Hohenberg και Kohn, οι οποίοι απέδειξαν ότι: α) *Η ολική ενέργεια ενός μη ομοιογενούς συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση είναι μοναδικό οικουμενικό συναρτησιακό της πυκνότητας.* β) *Το συναρτησιακό αυτό*

παίρνει την ελάχιστη τιμή του, που αντιστοιχεί στην ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης, για την πραγματική πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Οι Hohenberg και Kohn απέδειξαν το (α) με εις άτοπο απαγωγή και έδωσαν επίσης μια έμμεση απόδειξη του (β). Μια πιο γενική και απλή απόδειξη δόθηκε από τον Levy χρησιμοποιώντας την αρχή των μεταβολών. Ο Levy όρισε το ενεργειακό συναρτησιακό ως εξής

$$E[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (65)$$

όπου \hat{T} είναι ο τελεστής κινητικής ενέργειας, \hat{V}_{ext} ο τελεστής δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-σημειακών πυρήνων [δεύτερος όρος της Εξ.(1)] και \hat{V}_{ee} ο τελεστής δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίων [τρίτος όρος της Εξ.(1)]. Η ελαχιστοποίηση γίνεται στο χώρο των καταστάσεων που αναπαράγουν την πυκνότητα ηλεκτρονίων του συστήματος

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \quad (66)$$

Ο πρώτος όρος της Εξ.(65) αν και δεν έχει μια αναλυτική έκφραση ως συναρτησιακό της πυκνότητας, είναι ένα οικουμενικό συναρτησιακό της $n(\mathbf{r})$, υπό την έννοια ότι δεν αναφέρεται σε κάποιο συγκεκριμένο σύστημα και δεν εξαρτάται από το $V_{ext}(\mathbf{r})$. Έτσι λοιπόν, η $E[n]$ όπως ορίστηκε από την Εξ.(65) είναι ένα μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας. Προφανώς, από τον ορισμό της θεμελιώδους κατάστασης (που συμβολίζουμε με κάτω δείκτη 0) ως την κατάσταση της ελάχιστης ενέργειας ισχύει

$$E[n] \geq E_0 \quad (67)$$

Επίσης έχουμε

$$E_0 \equiv \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \leq \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \leq \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle . \quad (68)$$

Από την άλλη μεριά όμως, μία από τις Ψ που αναπαράγουν την n_0 είναι και η Ψ_0 . Επομένως, ο ορισμός του $\min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ επιβάλλει η ανισότητα (68) να ισχύει και κατά την αντίστροφη φορά. Άρα πρέπει

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle . \quad (69)$$

Έχουμε λοιπόν

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int d^3 r V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \quad (70\alpha)$$

και από την Εξ.(69)

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3 r V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) , \quad (70\beta)$$

οπότε λόγω της Εξ.(63), τελικά δείξαμε

$$E_0 = E[n_0] . \quad (70\gamma)$$

Σημειώνουμε ότι, αν και σύμφωνα με τα θεωρήματα των Hohenberg και Kohn η ενέργεια υπάρχει ως συναρτησιακό της πυκνότητας, η μορφή αυτού του συναρτησιακού δεν είναι γνωστή.

10. Εξισώσεις Kohn-Sham

Σε μια προσπάθεια να περιγράψουν ένα σύστημα N αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με εξισώσεις ανεξάρτητων ηλεκτρονίων οι Kohn και Sham πρότειναν το χωρισμό του ενεργειακού συναρτησιακού ως εξής:

$$E[n] = T_\alpha[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad , \quad (71)$$

όπου $T_\alpha[n]$ είναι η κινητική ενέργεια ενός συστήματος N ανεξάρτητων ηλεκτρονίων σε καταστάσεις $\psi_i(\mathbf{r})$, το οποίο έχει πυκνότητα $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ ίδια με αυτή του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + \int d^3r n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (72)$$

είναι η ηλεκτροστατική δυναμική ενέργεια μιας κατανομής ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$ που βρίσκεται παράλληλα και εντός εξωτερικού δυναμικού πεδίου (π.χ. αυτό που οφείλεται στους ακίνητους θετικούς πυρήνες). Όλες οι διορθώσεις που οφείλονται στον πολυηλεκτρονικό χαρακτήρα του συστήματος, καθώς και οι διορθώσεις στην κινητική ενέργεια, περιλαμβάνονται στον όρο ανταλλαγής και συσχέτισης $E_{xc}[n]$.

Η ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού $E[n]$ πρέπει να γίνει με την απαίτηση να διατηρείται ο αριθμός των σωματιδίων του συστήματος, πράγμα που μπορούμε να εξασφαλίσουμε εισάγοντας πολλαπλασιαστές Langrange ε_i . Ακολουθώντας το λογισμό μεταβολών Rayleigh-Ritz έχουμε

$$\delta \left\{ E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left[\int d^3r |\psi_i(\mathbf{r})|^2 - 1 \right] \right\} = 0 \quad (73)$$

και τελικά καταλήγουμε στις εξισώσεις Kohn- Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad \forall i \quad (74a)$$

όπου

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (74\beta)$$

Ο λογισμός των μεταβολών γίνεται με μεγαλύτερη ευχέρεια αν χρησιμοποιήσουμε την έννοια της συναρτησιακής παραγώγου, $\delta E[n]/\delta n(\mathbf{r})$, που είναι ανάλογη με εκείνη της συνηθισμένης μερικής παραγώγου. Όταν έχουμε μια συνάρτηση ενός αριθμήσιμου πλήθους μεταβλητών, για την εύρεση της μερικής παραγώγου ως προς κάποια μεταβλητή μεταβάλλουμε τη συγκεκριμένη μεταβλητή κατά μια μικρή ποσότητα. Επεκτείνοντας σε συνεχές πλήθος μεταβλητών (δηλαδή όταν το όρισμα είναι μια συνάρτηση), για να πάρουμε τη συναρτησιακή παράγωγο, μεταβάλλουμε λίγο τη συνάρτηση-όρισμα

$$E[n + \Delta n] - E[n] = \int d^3r \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) . \quad (75)$$

Η επέκταση της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας στην περίπτωση πολυηλεκτρονικού συστήματος με πόλωση σπιν είναι απλή, αρκεί να χρησιμοποιήσουμε, αντί για την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, τις πυκνότητες ανά σπιν $n_s(\mathbf{r})$. Προχωρώντας όπως προηγούμενα καταλήγουμε τελικά στο εξής σύστημα εξισώσεων ανεξάρτητων ηλεκτρονίων

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^s(\mathbf{r}) \right] \psi_{is}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{is} \psi_{is}(\mathbf{r}), \quad \forall is \quad (76a)$$

$$V_{eff}^s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} [n_+(\mathbf{r}') + n_-(\mathbf{r}')] + \frac{\delta E_{xc}[n_+, n_-]}{\delta n_s(\mathbf{r})}. \quad (76\beta)$$

Τέλος πρέπει να επισημάνουμε ότι στις προσεγγίσεις Hartree και Hartree-Fock, η κυματοσυνάρτηση προσεγγίζεται από γινόμενα κυματοσυναρτήσεων ανεξάρτητων ηλεκτρονίων. Αντίθετα, οι μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που χρησιμοποιούμε στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας δεν

απαιτούμε να μας δίνουν τη σωστή κυματοσυνάρτηση του συστήματος, αλλά μόνο να αναπαράγουν τη σωστή πυκνότητα.

11. Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας

Η επιτυχία της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας κρίνεται από τη δυνατότητα να βρούμε μια καλή προσέγγιση για τον όρο ανταλλαγής-συσχέτισης. Το έναυσμα για μια τέτοια προσέγγιση δίνεται από το ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων, στην περίπτωση του οποίου μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης $E_{xc}[n] \equiv N\varepsilon_{xc}^h(n) = \int d^3r n\varepsilon_{xc}^h(n)$, όπου $\varepsilon_{xc}^h(n)$ η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά σωματίδιο, με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Έτσι λοιπόν γράφουμε την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ενός ανομοιογενούς ηλεκτρονικού αερίου πυκνότητας $n(\mathbf{r})$ θεωρώντας τη συνεισφορά από κάθε σημείο \mathbf{r} σαν αυτή να προέρχεται από ένα ομοιογενές ηλεκτρονικό αέριο που έχει παντού σταθερή πυκνότητα, ίση με την τοπική πυκνότητα $n(\mathbf{r})$

$$E_{xc}[n] \cong \int d^3r n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^h(n(\mathbf{r})) \quad . \quad (77)$$

Αν και αυτή η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας αναμένεται να ισχύει μόνο για συστήματα με αργά μεταβαλλόμενη πυκνότητα, στην πράξη αποδείχτηκε ότι δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα ακόμη και σε συστήματα με απότομες μεταβολές στην πυκνότητα. Το ενεργό δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από τη σχέση

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \cong \left. \frac{d}{dn} (n\varepsilon_{xc}^h(n)) \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad . \quad (78)$$

Για ένα παραμαγνητικό ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας n , η ενέργεια ανταλλαγής ανά ηλεκτρόνιο στην προσέγγιση Hartree-Fock δίνεται βάσει της Εξ.(46) από τη σχέση

$$\varepsilon_x^h(n) = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad . \quad (79)$$

Έτσι, στην προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας, από την Εξ.(78) λαμβάνουμε

$$V_x = -\frac{e^2}{\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (80)$$

για κάθε κατεύθυνση σπιν, δηλαδή το ίδιο αποτέλεσμα με την Εξ.(54).

Διάφοροι ερευνητές έδωσαν παραμετροποιημένες σχέσεις για τον όρο συσχέτισης και με προσαρμογή σε αριθμητικά αποτελέσματα για το ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων προσδιόρισαν τις παραμέτρους. Έτσι έχουμε στη διάθεσή μας προσεγγιστικές εκφράσεις του δυναμικού ανταλλαγής-συσχέτισης για την παραμαγνητική περίπτωση, για την περίπτωση που έχουμε πόλωση σπιν, για τη σχετικιστική θεώρηση κλπ.. Η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας, παρά την απλότητά της, εφαρμόζεται με εντυπωσιακή επιτυχία σε υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής της ύλης, ακόμη και σε περιπτώσεις που δεν μπορεί να αιτιολογηθεί η ισχύς της. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου αποτυγχάνει, όπως σε συστήματα με ισχυρές συσχετίσεις ή έντονες ανομοιογένειες. Υποεκτιμά το εύρος του ενεργειακού χάσματος ημιαγωγών, αποτυγχάνει να λογοδοτήσει για την άρση του εκφυλισμού των ιδιοκαταστάσεων τροχιακής στροφορμής, κ.α..

12. Η σημασία των μονοηλεκτρονικών ιδιοτιμών

Θα αναζητήσουμε τώρα τη φυσική σημασία των μονοηλεκτρονικών ιδιοτιμών της ενέργειας που υπεισέρχονται ως πολλαπλασιαστές Lagrange στη θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας. Δηλαδή κάτι αντίστοιχο του θεωρήματος του Koopmans στην προσέγγιση Hartree-Fock. Για το σκοπό αυτό θα αποδειχθεί χρήσιμο να γενικεύσουμε τη θεωρία επιτρέποντας μη ακέραιους αριθμούς κατάληψης, n_i , των μονοηλεκτρονικών καταστάσεων. Εκφράζουμε τους περιοριστικούς συνδέσμους να έχουμε n_i ηλεκτρόνια στην κατάσταση i χρησιμοποιώντας πολλαπλασιαστές

Lagrange, $\tilde{\varepsilon}_i$. Έτσι το πρόβλημα ανάγεται στην αναζήτηση ελάχιστου του γενικευμένου ενεργειακού συναρτησιακού

$$E[n] - \sum_i \tilde{\varepsilon}_i \left[\int d^3r |\psi_i(\mathbf{r})|^2 - n_i \right] \quad (81)$$

που μας δίνει την ολική ενέργεια στη βασική κατάσταση. Αν θεωρήσουμε το ελάχιστο του παραπάνω συναρτησιακού, $\tilde{E}(n_1, n_2, \dots, n_N)$, συναρτήσεϊ του συνόλου των αριθμών κατάληψης που επιβάλαμε, έχουμε προφανώς

$$\frac{\partial \tilde{E}(n_1, n_2, \dots, n_N)}{\partial n_i} = \tilde{\varepsilon}_i \quad (82)$$

όπου η περισπωμένη χαρακτηρίζει μεγέθη που αφορούν το γενικευμένο σύστημα με μη ακέραιους αριθμούς κατάληψης. Οι πολλαπλασιαστές Lagrange, $\tilde{\varepsilon}_i$, υπολογίζονται στην πράξη ως ιδιοτιμές εξισώσεων Kohn-Sham και, προφανώς, εξαρτώνται από το σύνολο των αριθμών κατάληψης που επιβάλαμε να έχουν οι διάφορες μονοηλεκτρονικές καταστάσεις. Η διαφορά στην ολική ενέργεια ανάμεσα στο αρχικό σύστημα των N ηλεκτρονίων και σ' ένα σύστημα όπου ένα ηλεκτρόνιο έχει φύγει, π.χ. από την κατάσταση N , γράφεται

$$E^{(N)} - E^{(N-1)} = \tilde{E}(1,1,\dots,1) - \tilde{E}(1,1,\dots,0) = \int_0^1 dn_N \frac{\partial \tilde{E}(1,1,\dots,n_N)}{\partial n_N} = \int_0^1 dn_N \tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,n_N). \quad (83)$$

Ουσιαστικά δηλαδή, προκειμένου να πάμε από το σύστημα των $N-1$ ηλεκτρονίων στο σύστημα των N ηλεκτρονίων, χρειάζεται να θεωρήσουμε συνεχή μεταβολή του αριθμού κατάληψης της κατάστασης που πήγε το ηλεκτρόνιο, από 0 έως 1. Η ιδέα αυτή της μεταβατικής κατάστασης, που διατυπώθηκε από τον Slater, παρότι δεν ανταποκρίνεται σε φυσικά πραγματοποιήσιμες καταστάσεις του συστήματος, αποδεικνύεται εξαιρετικά χρήσιμη. Μπορούμε να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα της Εξ.(83) προσεγγίζοντας την $\tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,n_N)$ με ανάπτυγμα Taylor

$$\tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,n_N) \cong \tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,0) + \left. \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,n_N)}{\partial n_N} \right|_{n_N=0} n_N \quad (84)$$

οπότε λαμβάνουμε

$$E^{(N)} - E^{(N-1)} \cong \tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,n_N)}{\partial n_N} \right|_{n_N=0} \cong \tilde{\varepsilon}_N(1,1,\dots,1/2). \quad (85)$$

Ο πρώτος όρος της Εξ.(85) είναι η N -οστή ιδιοτιμή των εξισώσεων Kohn-Sham για ένα σύστημα με τις προηγούμενες $N-1$ καταστάσεις κατειλημμένες, χωρίς να ληφθούν υπόψη φαινόμενα αποκατάστασης. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την αλλαγή αυτής της ιδιοτιμής λόγω κατάληψης της αντίστοιχης κατάστασης. Επειδή ο όρος αυτός προέρχεται από την αποκατάσταση των ηλεκτρονίων, ονομάζεται *ενέργεια αποκατάστασης*. Και οι δύο όροι συνοψίζονται στην ιδιοτιμή $\tilde{\varepsilon}_N$ με υποθετική κατάληψη $1/2$. Η Εξ.(85) είναι πολύ χρήσιμη για τον υπολογισμό ενέργειας ιονισμού ή ενέργειας διέγερσης, διότι απαιτεί μόνο τη γνώση μονοηλεκτρονικών ιδιοτιμών που μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια, αντί της διαφοράς ολικών ενεργειών που είναι πολύ μεγάλες και επισύρουν αριθμητικές αστάθειες.

13. Χρόνος ζωής διεγερμένων καταστάσεων

Είδαμε ότι τόσο οι εξισώσεις Hartree και Hartree-Fock όσο και οι εξισώσεις Kohn-Sham περιγράφουν ένα σύστημα πολλών αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με καταστάσεις ανεξάρτητων ηλεκτρονίων. Στο γεγονός αυτό άλλωστε έγκειται, ως ένα βαθμό, η ευελιξία στη χρήση των μεθόδων αυτών. Με αυτόν τον τρόπο περιγραφής θεωρούμε ουσιαστικά ότι κάθε ηλεκτρόνιο κινείται ανεξάρτητα από όλα τα άλλα σε κάποιο μέσο δυναμικό πεδίο. Στο πεδίο αυτό αντιστοιχεί ένα σύνολο μονοηλεκτρονικών ιδιοκαταστάσεων, ένα μέρος των οποίων (αυτές με ενέργεια μικρότερη της E_F σε $T = 0$ K) είναι κατειλημμένο και οι υπόλοιπες κενές. Οι μονοηλεκτρονικές αυτές κυματοσυναρτήσεις είναι στάσιμες λύσεις της αντίστοιχης εξίσωσης Schrödinger και, επομένως, έχουν άπειρο χρόνο ζωής. Εξυπακούεται ότι αν

θέλει κανείς να περιγράψει με τέτοιες κυματοσυναρτήσεις ανεξάρτητων σωματιδίων τις ιδιοκαταστάσεις του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, πρέπει να αποδώσει σε κάθε μονοηλεκτρονική ιδιοκατάσταση έναν πεπερασμένο χρόνο ζωής. Στο σημείο αυτό όμως, η απαγορευτική αρχή του Pauli υπεισέρχεται για να αυξήσει δραματικά το χρόνο ζωής κατειλημμένων τέτοιων καταστάσεων ανεξάρτητων σωματιδίων, έτσι ώστε σε πολλές εφαρμογές στην πράξη να μπορούν να θεωρηθούν ως ιδιοκαταστάσεις με άπειρο χρόνο ζωής.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα σύστημα N ανεξάρτητων, ελεύθερων ηλεκτρονίων, που περιγράφεται από μια πλήρη σφαίρα Fermi σε θερμοδυναμική ισορροπία σε $T = 0$ K, και ένα διηγερμένο ηλεκτρόνιο σε μια ενεργειακή στάθμη $\varepsilon_{\mathbf{k}_1} > E_F$, με ορμή $\hbar\mathbf{k}_1$. Κατά μια διαδικασία ανελαστικής σκέδασης, λόγω του υπόλοιπου της αλληλεπίδρασης συσχέτισης με τα άλλα ηλεκτρόνια που δεν έχει ληφθεί υπόψη, το διηγερμένο ηλεκτρόνιο πρέπει να αλληλεπιδράσει με ένα άλλο, ορμής $\hbar\mathbf{k}_2$ και ενέργειας $\varepsilon_{\mathbf{k}_2} < E_F$, εφόσον μόνο καταστάσεις με ενέργειες μικρότερες της E_F είναι κατειλημμένες. Η απαγορευτική αρχή απαιτεί τα δύο αυτά ηλεκτρόνια να σκεδαστούν σε μη κατειλημμένες καταστάσεις, έστω $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$. Θεωρώντας τις αρχές διατήρησης ορμής και ενέργειας, η συνολική πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου να συμβεί μια τέτοια διαδικασία είναι ανάλογη της ποσότητας

$$\int d^3k_2 d^3k_3 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3}) \quad . \quad (86)$$

Εξ άλλου, από τη σχέση διασποράς των ελεύθερων ηλεκτρονίων έχουμε

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3} = \frac{\hbar^2}{m} (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \cdot (\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2) \quad .$$

Οι γωνιακές ολοκληρώσεις στην Εξ.(86) απαλείφουν τη συνάρτηση δ . Πράγματι, δεδομένων των μέτρων των κυματανυσμάτων $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$, για εκείνους τους συνδυασμούς των γωνιών τους που ισχύει: $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 \perp \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2$, το όρισμα της συνάρτησης δ μηδενίζεται. Έτσι ο ρυθμός σκέδασης προκύπτει ουσιαστικά

$$\frac{1}{\tau} \propto \int dk_2 dk_3 k_2^2 k_3^2 \quad (87)$$

Όταν η $\varepsilon_{\mathbf{k}_1}$ ισούται ακριβώς με E_F , η αρχή διατήρησης της ενέργειας επιβάλλει όλες οι άλλες ενέργειες να ισούνται ακριβώς με E_F . Έτσι τα επιτρεπτά κυματανύσματα των καταστάσεων σκέδασης καταλαμβάνουν χώρο μηδενικού όγκου (βρίσκονται επί της επιφάνειας Fermi) και συνεπώς δίνουν μηδενική συνεισφορά στο ολοκλήρωμα που προσδιορίζει το ρυθμό σκέδασης. Επομένως, ο χρόνος ζωής μιας μονοηλεκτρονικής κατάστασης επί της επιφάνειας Fermi σε $T = 0$ K είναι άπειρος.

Όταν η $\varepsilon_{\mathbf{k}_1}$ διαφέρει λίγο από την E_F , εμφανίζεται κάποιος φασικός χώρος διαθέσιμος για τη διαδικασία σκέδασης. Εφόσον $\varepsilon_{\mathbf{k}_1} > E_F$, $\varepsilon_{\mathbf{k}_2} < E_F$ και $\varepsilon_{\mathbf{k}_3}, \varepsilon_{\mathbf{k}_4} > E_F$, η αρχή διατήρησης της ενέργειας επιβάλλει: $2E_F - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} < \varepsilon_{\mathbf{k}_2} < E_F$ και $E_F < \varepsilon_{\mathbf{k}_3} < \varepsilon_{\mathbf{k}_4}$. Έτσι, από την Εξ.(87) λαμβάνουμε

$$\frac{1}{\tau} \propto (\varepsilon_{\mathbf{k}_2})^{3/2} \Big|_{2E_F - \varepsilon_{\mathbf{k}_1}}^{E_F} (\varepsilon_{\mathbf{k}_3})^{3/2} \Big|_{E_F}^{\varepsilon_{\mathbf{k}_1}} \xrightarrow{\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - E_F \ll E_F} (\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - E_F)^2 \quad . \quad (88)$$

Αν το διηγεμένο ηλεκτρόνιο υπερτίθεται όχι σε μια πλήρη σφαίρα Fermi αλλά σε μια κατανομή ηλεκτρονίων σε θερμοδυναμική ισορροπία σε $T \neq 0$ K, τότε θα υπάρχουν μερικώς κατειλημμένες μονοηλεκτρονικές καταστάσεις εντός ενός ενεργειακού φλοιού τάξης $k_B T$ περί την E_F . Το γεγονός αυτό διευρύνει τη δυνατότητα επιτρεπτών μονοηλεκτρονικών σταθμών που ικανοποιούν την αρχή διατήρησης της ενέργειας κατά $k_B T$, και επομένως μας δίνει ένα μη μηδενικό ρυθμό σκέδασης, τάξης $(k_B T)^2$, όταν $\varepsilon_{\mathbf{k}_1} = E_F$. Συνδυάζοντας τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι σε θερμοκρασία T ένα ηλεκτρόνιο σε μια μονοηλεκτρονική στάθμη $\varepsilon_{\mathbf{k}_1}$ κοντά στην επιφάνεια Fermi σκεδάζεται με ρυθμό

$$\frac{1}{\tau} = \alpha (\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - E_F)^2 + \beta (k_B T)^2 \quad . \quad (89)$$

Επομένως, ο χρόνος ζωής των μονοηλεκτρονικών καταστάσεων λόγω σκεδάσεων μεταξύ ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει όσο μεγάλος θέλουμε πηγαίνοντας σε επαρκώς χαμηλές θερμοκρασίες και θεωρώντας διηγευμένες καταστάσεις αρκετά κοντά στην επιφάνεια Fermi. Πεπερασμένος χρόνος ζωής συνεπάγεται αβεβαιότητα στην ενέργεια της ηλεκτρονικής κατάστασης, γεγονός που μεταφράζεται σε διεύρυνση των μονοηλεκτρονικών ενεργειακών σταθμών σε Λορεντζιανές εύρους Γ αντιστρόφως ανάλογο του χρόνου ζωής. Έτσι για παράδειγμα, σε ενεργειακές περιοχές όπου το Γ είναι σημαντικό, η λεπτή υφή στην πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων εξομαλύνεται, στενά ενεργειακά χάσματα είναι δυνατόν να εξαφανιστούν, κλπ. Στις περισσότερες φυσικές διαδικασίες υπεισέρχονται ηλεκτρόνια εντός ενός ενεργειακού φλοιού τάξης $k_B T$ περί την E_F και έτσι ο χρόνος ζωής τους είναι τάξης $1/T^2$. Ένας πρόχειρος υπολογισμός δείχνει ότι σε θερμοκρασία δωματίου αυτός ο χρόνος ζωής είναι της τάξης των 10^{-10} sec, δηλαδή περίπου 4 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από το χρόνο αποκατάστασης σε συνηθισμένες διαδικασίες σκέδασης. Συνεπώς, τουλάχιστον για καταστάσεις κοντά στην επιφάνεια Fermi, οι σκεδάσεις μεταξύ ηλεκτρονίων φαίνεται πως δεν καταρρίπτουν την εικόνα των ιδιοκαταστάσεων ανεξάρτητων ηλεκτρονίων.